Untersuchungen über das Magnesium in seinen Beziehungen zur Pflanze

(I. Theil)

von

stud. phil. **Oswald Richter,**

Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität in Prag.

Mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Durch die Untersuchungen verschiedener Forscher wurde dargethan, dass das Mg zu den nothwendigen Nährelementen der Phanerogamen gehört, und auf Grund der Versuche von Molisch[1] wurde zuerst gezeigt, dass für Schimmelpilze und Algen das Mg unerlässlich ist und durch verwandte Elemente nicht ersetzt werden kann. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass das Mg für die Pflanze von einschneidender Wichtigkeit ist.

Mit Rücksicht auf die große Bedeutung des Mg habe ich mir die Aufgabe gestellt, einigen Beziehungen dieses Elementes zur Pflanze nachzugehen.

Es fragte sich zunächst, wie das Mg innerhalb derselben, innerhalb der verschiedenen Organe und Gewebe vertheilt sei und ob es einen integrierenden Bestandtheil jeder Zelle bilde,[2]

---

[1] Molisch H., Die Ernährung der Algen (Süßwasseralgen, I. Abhandlung). Diese Sitzungsberichte, Bd. CIV, Abth. I, October 1895, S. 11. — Die mineralische Nahrung der niederen Pilze (I. Abhandlung). Diese Sitzungsberichte, Bd. CIII, Abth. I, October 1894, S. 13 bis S. 20.

[2] Vgl. auch Wilhelm Benecke: »Die Bedeutung des Kaliums und des Magnesiums etc.« Bot. Zeitung, 1896, Heft VI, S. 113 und 114.

A. F. W. Schimper, Zur Frage der Assimilation der Mineralsalze durch die grüne Pflanze. Sep.-Abdr. aus Flora oder allgem. bot. Zeitschr., 1890, H. 3 erklärt zwar S. 215, dass das Mg in jeder Zelle vorhanden sei, doch sagt er das anscheinend auf Grund einer Reaction, die ich bei meiner Überprüfung der Mg-Fällungsmittel als unbrauchbar habe ausscheiden müssen.

ob man in dem Sinne, wie man von Kalk-, Kali- oder Salpeterpflanzen spricht, auch von Mg-Pflanzen reden könne, ob das Mg in anorganischer oder organischer Bindung vorkomme, ob die Angaben über krystallisierte Mg-Verbindungen in der Pflanze richtig seien, ob die sogenannten Serpentinpflanzen besondere Ansprüche auf MgO erheben. Diese und eine Reihe anderer Fragen zu lösen, schwebte mir als Plan vor.

Es ist klar, dass für die exacte Beantwortung aller dieser Fragen zunächst eine kritische Durchprüfung der bekannten Mg-Fällungsmethoden Vorbedingung war.

Ich habe mich daher zunächst damit beschäftigt, diese Methoden zu überprüfen, die unbrauchbaren auszuscheiden und die besten zu ermitteln. Dabei haben sich einige meiner Meinung nach nicht unwesentliche Resultate ergeben, die mich veranlassen, diese Befunde als ersten Theil meiner Arbeit im vorhinein der Öffentlichkeit zu übergeben.

Meine Arbeit wird sich daher in zwei Theile gliedern.

Der erste Theil, den ich hiemit veröffentliche, enthält im wesentlichen eine umfassende, auf eingehende Untersuchungen sich gründende kritische Durcharbeitung der bisher bekannt gewordenen Mg-Reactionen auf ihre mikrochemische Verwendbarkeit hin.

Der zweite Theil wird sich mit den Beziehungen des Mg zur Pflanze beschäftigen.

I. Theil: Methode.

Beurtheilung der Reagentien auf Mg nach Beobachtungen an Salzlösungen.

Als Fällungsmittel für Mg werden vorgeschlagen:

1. Von Behrens:[1]

1. Natriumphosphat, beziehungsweise Natriumammoniumphosphat.
2. Kaliumpyroantimoniat.

---

[1] H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse (ich citiere diese Arbeit im folgenden »A. z. m. A.«), Hamburg und Leipzig, 1895, S. 42 bis 44. — Mikrochemische Methoden zur Mineralanalyse (citiert: »M. M. z. M.«). Overgedruckt uit de Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. 2de Reeks, Deel XVII. Amsterdam, 1881. S. (28)—(30). — Essai d'une methode d'analyse qualitative microchimique. Annales de l'École Polytechnique de Delft, Tome VI, p. 111.

3. Ferrocyankalium.
4. Seignettesalz.
5. Oxalsäure; *a)* mit Essigsäure, *c)* bei Gegenwart von Zink.
6. Kaliumoxalat.
7. Natriumbicarbonat; *a)* allein, *b)* bei Gegenwart von Ca, *c)* Natriumbicarbonat oder Natriumcarbonat bei Gegenwart von Orthophosphorsäure.
8. Ammoniumfluosilicat.

2. Von Haushofer:[1]

1. Natriumphosphat oder (Ortho)-Phosphorsäure oder phosphorsaure Alkalien in Gegenwart von NH_3.
2. Schwefelsäure.
3. Kaliumpyroantimoniat.
4. Arsensäure.

3. Von Schimper:[2]

1. Natriumphosphat oder Natriumammoniumphosphat und NH_3.
2. Uranylacetat bei Gegenwart von Na.

1. Die Fällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat.

Nach Behrens, dem wir eine Reihe wertvoller Angaben über Mg-Reactionen verdanken, kann als Fällungsmittel Natriumphosphat oder das bei Löthrohrversuchen gebräuchliche Doppelsalz von Natriumphosphat und Ammoniumphosphat gebraucht werden.

Ein Körnchen desselben wird in die warme, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit gebracht. Lösungen, welche mehr als 0·5 % Magnesium enthalten, geben größtentheils X-förmige Krystallskelette, erst gegen das Ende der Fällung kommen gut ausgebildete hemimorphe Krystalle (10 bis 20 μ) des rhombischen Systems zum Vorschein.[3]

In seinen »M. M. z. M.« schreibt er S. 28: »Aus zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, dass Natriumhydrophosphat (Phosphorsalz) in fester Form die besten Resultate gibt«.

Ich werde noch bei den folgenden Fällungsmethoden wiederholt Gelegenheit haben, auf diese Behrens'sche Ansicht von der nothwendigen Maximalconcentration des Reagens zurückzukommen. Dass sie im vorliegenden Falle nicht berechtigt erscheint, mögen folgende Tabellen lehren.

---

[1] K. Haushofer, Mikroskopische Reactionen (citiert »M. R.«). Braunschweig, 1885, S. 92 bis 96. — Über die mikroskopischen Formen einiger bei der Analyse vorkommenden Verbindungen. Zeitschr. für Kryst., IV, S. 49 (citiert »Ü. d. m. F. e. b. d. A. v. V.«).

[2] L. c., S. 214 und 215.

[3] H. Behrens, A. z. m. A., S. 43.

$NaHPO_4NH_4 + 4H_2O$ in Körnchenform		$MgSO_4$ 20%	10%	5%	1%	0·5%	0·1%	0·05%	0·01%	0·005%	0·001%	0·0005%	In Ammoniakdampf 20%	10%	5%	1%	0·5%	0·1%	0·05%	0·01%	0·005%	0·001%	0·0005%	Überprüfung der Reag.		Überprüfung in NH_3-Dampf		
Körnchenform	Vers.	6	6	6	6	6	6	6	40	.	.	.	6	6	6	6	6	6	6	40	40	40	40	.	10 Stunden in NH_3-Dampf	von 20% $MgSO_4$	Vers.	40
	Kryst.	4	5	5	3	6	2	4	0	.	.		6	6	6	4	6	5	6	7	0	0	0	.			Kryst.	0
10%	Vers.	40	40	40	40	40	40	40	40	.	.	.	40	40	40	40	40	40	38	36	40	40	40	40		10% »	Vers.	40
	Kryst.	40	40	40	40	39	35	28	0	.	.	.	40	40	40	40	40	40	38	28	1	0	0	0			Kryst.	1
5%	Vers.	40	40	40	40	40	40	40	36	.	.	.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		5% »	Vers.	40
	Kryst.	40	40	40	40	40	37	39	0	.	.	.	40	40	40	40	40	40	40	40	8	0	1	0			Kryst.	0
1%	Vers.	40	40	40	40	40	40	40	40	.	.	.	40	40	40	40	40	40	44	40	40	40	40	40		1% »	Vers.	40
	Kryst.	8	21	21	17	20	3	0	0	.	.	.	39	40	40	40	40	40	44	35	9	3	0	0			Kryst.	0
0·5%	Vers.	40	40	40	36	40	40	40	40	.	.	.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		0·5% »	Vers.	80
	Kryst.	17	15	33	36	39	13	1	1	.	.	.	38	39	40	40	40	40	39	23	13	3	1	0			Kryst.	0
0·1%	Vers.	40	40	40	40	40	40	40	40	.	.	.	40	40	40	40	40	40	40	39	40	40	40	40		0·1% »	Vers.	74
	Kryst.	0	0	0	0	0	0	0	0	.	.	.	18	26	27	40	40	40	39	39	21	0	0	0			Kryst.	0
0·05%	Vers.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	40	40	40	40	41	40	40	40	40	40	40	40	3 Stund. in NH_3-Dampf	0·05% »	Vers.	74
	Kryst.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	30	29	20	38	41	40	40	40	24	6	0	0			Kryst.	0
0·01%	Vers.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		0·01% »	Vers.	80
	Kryst.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	14	19	40	40	40	40	12	6	0	1	0			Kryst.	0
0·005%	Vers.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		.	.	.
	Kryst.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	0	0	23	39	38	34	13	12	0	0	0			.	.
0·001%	Vers.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	31	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		.	.	.
	Kryst.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	0	0	2	5	4	2	0	0	0	0	0			.	.

Anmerkung: Die Reagentien wurden von E. Merk in Darmstadt bezogen.

Erklärung der Tabelle.

Unter der Bezeichnung »Vers.« verstehe ich die Anzahl der durchgeführten Versuche. Mit »Kryst.« bezeichne ich die Menge der Versuche, die ein positives Resultat ergaben. Die Nebeneinanderstellung der zwei Tabellen soll die verfeinernde Wirkung des NH_3 recht klar hervortreten lassen.

Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Methode war es nothwendig, die reagierenden Substanzen sowohl auf den beziehungsweisen Gehalt an Mg, als auch an P zu überprüfen, was die beiden Seitencolonnen zeigen sollen.

Erklärung der Curventafeln.

Ich berechnete nun den Procentsatz an gut ausgefallenen Versuchen und trug diese Werte auf der Ordinatenaxe eines Coordinaten-systems auf, dessen Abscissenaxe die procentischen Werte der verwendeten $MgSO_4$-Lösungen enthält, und erhielt dadurch Curven, die in den folgenden beiden Curventafeln wiedergegeben werden.

Jede Concentration des Reagens ist durch eine andere Zeichencombination dargestellt:

....	*körniges Reagens*
— — — — — —	*10%*
————————	*5%*
—·—·—·—	*1%*
● ● ● ● ● ● ●	*0·5%*
●)—(●)—(●)—(●	*0·1%*
—··—··—··—	*0·05%*
+ + + + + + + +	*0·01%*
-—·—·—·—	*0·005%*
·●·●·●·●·●·●·●	*0·001%*

Fig. 1.

Wo die punktierten Linien mit der schwarzen Linie zusammenfallen, sind sie nicht eigens gezeichnet; auch zeichne ich absichtlich die Punktreihen nicht doppelt, sondern wähle die der höheren Concentration.

Da mir hinreichend Zwischenpunkte zwischen den einzelnen gefundenen Punkten fehlen — deren Auffindung würde ja einen Zeitaufwand bedingen, der durch mein Thema nicht gerechtfertigt erschiene — habe ich die Curvenpunkte absichtlich mit geraden Linien verbunden. Ob man den entstehenden einspringenden Winkeln auch Wert beilegen soll, weiß ich nicht.

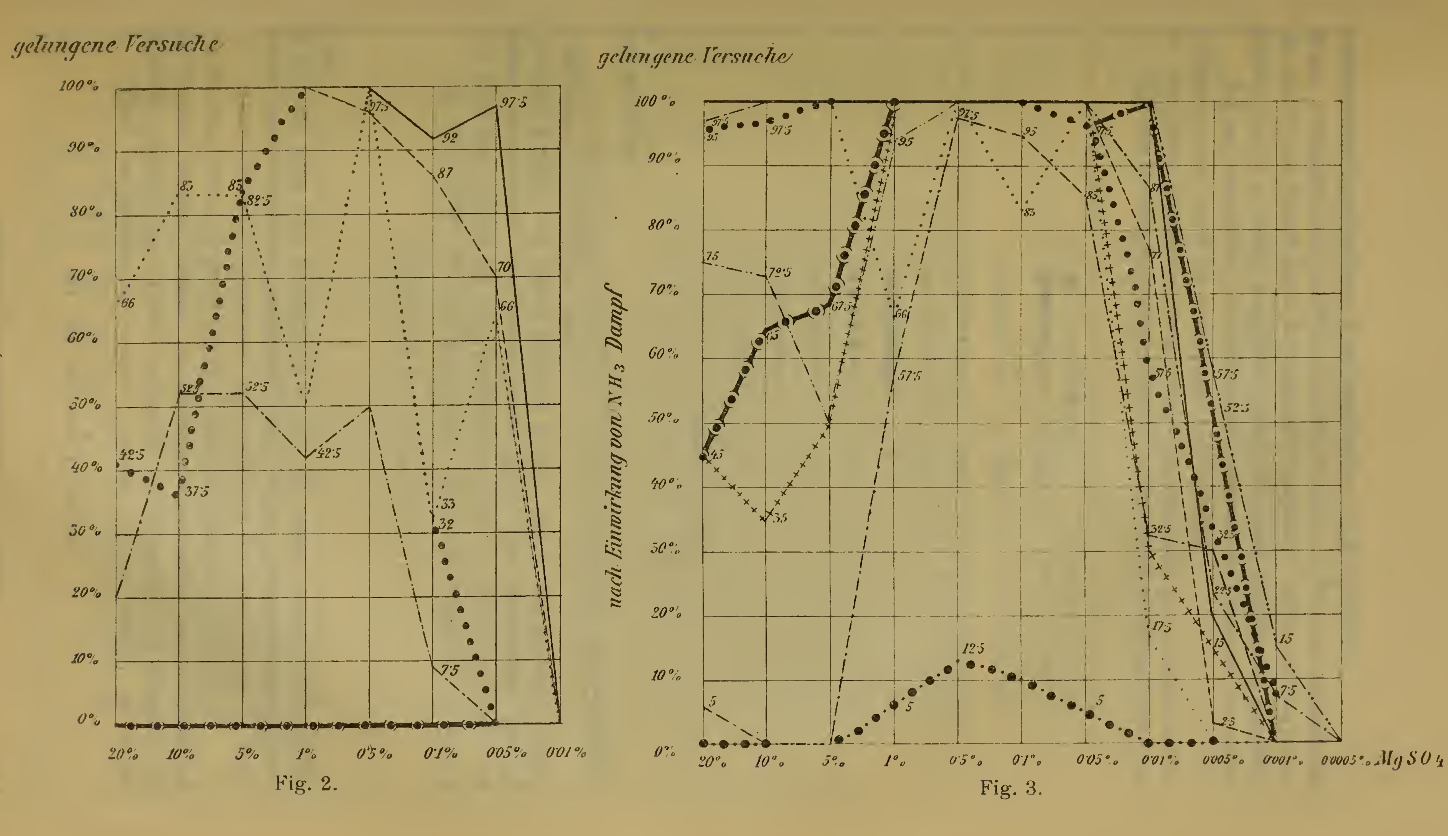

gelungene Versuche
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
20% 10% 5% 1% 0·5% 0·1% 0·05% 0·01%
gelungene Versuche
nach Einwirkung von NH3 Dampf
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
20% 10% 5% 1% 0·5% 0·1% 0·05% 0·01% 0·005% 0·001% 0·0005% MgSO4

Fig. 2.

Fig. 3.

Versuchsanstellung bei den angeführten Experimenten.

Objectträger, die mit verdünnter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser abgespült und mit gut gereinigten, eben der Wäsche entnommenen Tüchern getrocknet worden waren, wurden mit 40 mm^3-Tröpfchen des Reagens beschickt. Dann wurden ebensoviele mm^3-Tröpfchen der betreffenden $MgSO_4$ Lösung zugesetzt und je zwei Reactionstropfen mittels sehr dünner, eigens für diesen Zweck ausgezogener Glasstäbe in Verbindung gebracht.

Hierauf gab ich die Objectträger in feuchte Kammern ohne oder mit NH_3-Dampf, wie es die betreffenden Bemerkungen meiner Tabellen wiedergeben.

Untersucht wurden die Präparate in der Regel nach $1^1/_2$ bis drei Stunden, manchmal auch nach kürzerer Zeit.

Was die Absättigung des feuchten Raumes mit NH_3 anlangt, so will ich nur erwähnen, dass ich immer concentrierte NH_3-Lösung in der Kammer verdampfen ließ und möglichst oft diese Lösung wechselte (etwa nach ein bis drei Stunden), damit nicht etwa durch die Absorptionsfähigkeit des destillierten Wassers der feuchten Kammer das NH_3 verloren gienge.

Ganz analog wie mit dem $NaHPO_4NH_4+4H_2O$ arbeitete ich auch mit $Na_2HPO_4+12H_2O$, mit $(NH_4)_2HPO_4$, jedes allein überprüfend in seiner Wirkung auf $MgSO_4$-, $MgCl_2$-, $Mg(NO_3)_2$-Lösungen oder bei Gegenwart von NH_3. Ich überprüfte $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ mit NH_4Cl als Mg-Reagens allein oder in feuchten Kammern mit NH_3. Auch die Wirkungsweise von PO_4H_3 und NH_3 untersuchte ich auf gleiche Art. Bei all diesen Versuchen kam ich zu übereinstimmenden Resultaten, die ich im folgenden wiederzugeben beabsichtige.

Dass ich alle diese Versuche, die ich in Tabellen und Curven in meinem Versuchsprotokoll niedergeschrieben habe, nicht anführe, hat lediglich darin seinen Grund, dass ich den Vorwurf der Weitläufigkeit vermeiden möchte.

Um aber doch einen Begriff zu geben, auf Grund welch eingehender Beobachtung ich zu meinen Schlüssen gekommen bin, will ich nur die Zahl der angestellten, nicht angeführten Versuche nennen; sie beträgt 26 528.

Die sogenannte Ammoniakreaction.

Meine Versuche lehren übereinstimmend, dass bei Verwendung von NH_3 der Concentrationsgrad des Reagens gleichgiltig ist, wenn es sich um Bestimmung der unteren Empfindlichkeitsgrenze handelt.

Man kann also sagen: Das Resultat bezüglich Empfindlichkeit bleibt annähernd dasselbe, ob man nun körniges, oder 10%, 5%, 1%, 0·5%, 0·1%, 0·05%, 0·01% oder 0·005% Lösungen von Natriumammoniumphosphat, Natriumphosphat, Natriumphosphat und Chlorammonium oder Ammoniumphosphat verwendet.

Gelegentliche Versuche mit aus käuflicher Orthophosphorsäure hergestellter sogenannter 1%, 0·1% und 0·01% Phosphorsäure haben diese meine Erfahrungen nur bestätigt.

Ja, man kann auf Grund der Befunde der Tabellen noch weiter gehen und sagen: 0·5% und 0·1% Reagens, beim $(NH_4)_2HPO_4$ sogar 0·05% Reagens, übertrifft an Leistungsfähigkeit bei verdünnteren $MgSO_4$-Lösungen alle höheren Procentsätze.

Das ist umso auffallender, da sie mit allzu hoch steigender Concentration des $MgSO_4$ immer geringer wird.

Alle von mir diesbezüglich gezeichneten Curventafeln zeigen aufsteigende und absteigende Curvenäste, die sich etwa combinieren ließen zu zwei Ästen, die von 0 bei 20% und von 0 bei 0·0005% $MgSO_4$ ausgehend, symmetrisch convergierend, etwa über 0·1% $MgSO_4$ zusammentreffen würden.

Und wie verhalten sich nun die reagierenden Quantitäten von P und Mg etwa bei 0·1% $NaHPO_4NH_4 + 4H_2O$ und des aus den Curvenbildern erschlossenen 0·1% $MgSO_4$?

0·1% $MgSO_4$ enthält in 1 *mm*³ 0·2 *μg*[1] Mg; 0·1% $(NH_4)\,NaHPO_4$ 0·227 *μg* P.

Es verhalten sich also die reagierenden Mengen von Mg und P wie 0·2 : 0·227 = 8 : 9·08.

Ziehen wir nun in Betracht, in welchem Verhältnisse Mg und P in dem Reactionsproducte $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ stehen, so ergibt sich:

$$Mg : P = 24 : 31 = 8 : 10 \cdot 3.$$

Um dasselbe Verhältnis oben zu erzielen, haben wir nur nothwendig, statt 9·08 die Zahl 10·3 einzuführen, mit anderen Worten: wir haben von einem 0·113% $NH_4PO_4NaH + 4H_2O$ auszugehen, d. h.:

Die Tabellen haben entgegen der Behauptung von Behrens gelehrt, dass allzu großer Überschuss des Reagens zu vermeiden ist, da es nicht sosehr auf die Concentration ankommt, als dass

[1] *μg*, von Behrens eingeführt, = Mikromilligramm.

man die reagierenden Mengen in Verhältnissen verwendet, die annähernd den Äquivalentgewichten entsprechen.

Das musste nun auch gelten, wenn wir mit $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$, $^1/_{10.000}$ Normallösungen von $MgSO_4 + 7H_2O$ und $NaH(NH_4)PO_4 + 4H_2O$ arbeiteten, da sich in derartigen Lösungen a priori Mg : P verhält wie 8 : 10·3.

Thatsächlich erhielt ich bei $^1/_{10.000}$ norm. $MgSO_4 + 7H_2O$, i. e. bei 0·0012% $MgSO_4$, das im Cubikmillimeter nur um vier Zehntausendstel Mikromilligramm mehr enthält als 1 *mm*³ einer 0·001% $MgSO_4$-Lösung, bei 95% der angestellten Versuche noch sehr schöne und deutliche $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$-Krystalle, während meine diesbezüglichen Curventafeln des Versuchsprotokolls im Optimum nur 40% gelungene Versuche für 0·001% $MgSO_4$ anzeigen.

Was nun die Empfindlichkeit der Reaction im allgemeinen anlangt, so hat sie schon Behrens als eine der empfindlichsten und besten Reactionen gekennzeichnet. Er gibt 0·0012 μg Mg als die kleinste noch nachweisbare Mg-Menge an. Wir haben da ein Beispiel vor uns, wo die mikrochemische der spectralanalytischen Methode an Empfindlichkeit[1] so ziemlich gleichkommt.

Meine Versuche bestätigen die Behrens'schen Befunde insoweit, als ich bei Verwendung von 0·01% Ammoniumphosphat noch in 12·5% Präparaten 0·0005% $MgSO_4$ positive Resultate erhielt. Besser und allgemeiner giltig dürfte die Festsetzung von 0·002 μg Mg als Empfindlichkeitsgrenze sein.

Interessant ist weiter, dass das Reagens bis zur Empfindlichkeitsgrenze des P verdünnt werden kann[2] und doch das gewünschte Resultat liefert. Diese wird von Behrens mit 0·015 μg P angegeben.[3] Meine Tabellen zeigen, dass ich 0·0022 μg P noch mit Leichtigkeit nachweisen kann.

Von 40 Präp. 0·001% $NaHPO_4 + 12H_2O$ und 0·1% $MgSO_4$ zeigen 37·5% die verlangten Krystalle.

---

[1] Emich Fr, Rede des antretenden Rectors: Graz, 1900, S. 8 bis 9. — Vergl. auch Emich Fr., Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser. Diese Sitzungsberichte, Bd. CX, Abth. IIb, Juni 1901, S. 4.

[2] Vgl. Schimper l. c. S. 217.

[3] H. Behrens, A. z. m. A., S. 112.

Es scheint darnach das Ammoniak allein das Reagens zu sein, welches überall dort, wo P und Mg, wenn auch nur in Spuren, vorhanden sind, die Vereinigung derselben zu $MgNH_4PO_4+6H_2O$ bewirkt, wovon ich mich an mannigfachen Versuchen überzeugt habe.

Wir kämen damit zu einem kleinen Capitel, das ich die Ammoniakreaction im engeren Sinne betiteln möchte.

Bořicky[1] war der erste, der gasförmige Reagentien (Fluorwasserstoffgas) in die mikrochemische Methode einführte in der Voraussetzung, auf diese Weise alle bei flüssigen Reagentien oft fast unvermeidlichen Verunreinigungen auszuschließen. Seitdem hat man wiederholt in Würdigung dieses Principes getrachtet, die flüssigen Reagentien, wo thunlich, durch gasförmige zu ersetzen.[2]

Ich habe mich nun überzeugt, dass insbesondere dort, wo Krystalle von $MgNH_4PO_4+6H_2O$ vorliegen — sie bilden sich in ausgetrockneten Agar-Agar-Culturen, im. Harn[3] etc. —, mittels verdünnter Salzsäure und concentriertem Ammoniakdampf sofort in localer Fällung die charakteristischen schneeflockenartigen Krystalle entstehen. Die verdünnte Salzsäure hat dabei natürlich nur den Zweck, die großen, zu prüfenden $MgNH_4PO_4+6H_2O$-Krystalle zu lösen. So kann man sich durch Anwendung von NH_3-Dampf allein auch die Reaction auf P mittels Ammoniummolybdat ersparen.

Ich habe diese Reaction mit NH_3 oft und immer mit zufriedenstellendem Resultate verwendet, wie meine folgenden Ausführungen zeigen werden.

Ein besonderes Interesse hat diese Reaction für mich noch dadurch, dass ich bei vielen Pflanzen einfach durch Übertragen von Schnitten in NH_3-Dampf $MgNH_4PO_4$-Krystalle erhalte.

---

[1] Bořicky E., Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen. Bd. III, Prag, 1877, Sep.-Abdr. S. 28.

[2] Emich F., Zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels. Notiz über Anwendung gasförmiger Reagentien, insbesondere des Bromdampfes in der mikrochemischen Analyse. Separatabdruck der Zeitschrift für analytische Chemie.

[3] C. Stein, Über alkalischen Harn, bedingt durch Überschuss von fixem Alkali etc. Deutsches Archiv für klinische Medicin, 1876.

Die Fällung des Mg bei Gegenwart von Ammoniumchlorid.

Wenn Haushofer[1] meint, »in neutralen salmiakhaltigen oder schwach ammoniakalischen Lösungen von Magnesiasalzen fällt Natriumphosphat einen Krystallniederschlag von Magnesiumammoniumphosphat«, thut er eigentlich unrecht, die beiden Substanzen NH_4Cl und NH_3 in ihren Wirkungen so vollkommen gleichzustellen.

Über die ungemein verfeinernde Wirkung des NH_3, über die Bedingungen, unter welchen sich die besten Resultate erzielen, und über die Sätze, die sich bei der Anwendung von NH_3 ableiten lassen, habe ich bereits gesprochen. Davon, dass das NH_4Cl zwar nicht zur Empfindlichkeit, wohl aber zur Bildung gleichmäßig entwickelter Krystalle beiträgt, habe ich mich an einer Fülle von Versuchen überzeugt. Hier will ich nur erwähnen, dass man bei Verwendung von $Na_2HPO_4 + 12H_2O + NH_4Cl$ ohne NH_3 die Empfindlichkeitsgrenze schon mit $0 \cdot 05\,\%$ $MgSO_4 = 0 \cdot 1\,\mu g$ Mg erreicht.

Als unbrauchbar für die Reaction ist bereits ein $0 \cdot 1\,\%$ $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ anzusehen.

Sowie man aber die schon nicht mehr reagierenden Tröpfchen der $MgSO_4$-, Na_2HPO_4- und NH_4Cl-Lösungen in NH_3-Dampf überträgt, tritt Bildung von $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$-Krystallen auf. In diesem Falle lassen sich bei consequent durchgeführten, tabellarisch zusammengestellten Versuchen ganz dieselben Sätze ableiten wie bei Anwendung von $NaH(NH_4)PO_4 + NH_3$. Dabei zeigt sich nur, dass entgegen der Beobachtung von Behrens,[2] NH_4Cl fördere die Empfindlichkeit der Reaction, durch das NH_4Cl oder vielleicht mehr durch die compliciertere Handhabung damit eine merkliche Herabsetzung der procentischen Erträge an gelungenen Präparaten eintritt.

Die anderen Reagentien.

Natriumammoniumphosphat gibt mit Mg-Salzen schöne, wohl ausgebildete Krystalle, doch nur bis zu einer Verdünnung

[1] K. Haushofer, M. R., Braunschweig, 1885, S. 92.

[2] Behrens, M. M. z. M., S. (29).

von 0·05% $MgSO_4$, also bei rund 0·1 μg Mg-Gehalt. Natriumphosphat liefert normalerweise nur Niederschläge.

Doch entstehen mitunter, wahrscheinlich infolge der der Laboratoriumsatmosphäre innewohnenden Ammoniumdämpfe langgestreckte, oft zu Drusen vereinigte Krystalle, die ich wegen der vielfach beobachteten Übergänge von der normalen Sargdeckelform bis zum spießartigen Krystall als $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ ansprechen möchte. Doch gaben von den durchgeführten 800 diesbezüglichen Versuchen nur 39 ein positives Resultat.

Ammoniumphosphat endlich verhält sich, was die Empfindlichkeit anlangt, wieder ähnlich wie Natriumammoniumphosphat, doch nimmt mit zunehmender Verdünnung proportional die Reactionsfähigkeit ab, so dass wir in ihm, entgegen allen anderen besprochenen Reagentien, eine Stütze der Behrens'schen Ansicht von der Maximalconcentration zu erblicken haben.

0·1% Reagens ist bereits überhaupt unbrauchbar.

Das eben Gesagte gilt natürlich nur bei Abwesenheit freien NH_3.

Die Form der $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$-Krystalle und ihre mineralogische Deutung.

Haushofer[1] beschreibt in seinem Aufsatz: »Über die mikroskopischen Formen etc.« auch die Krystalle von Magnesiumammoniumphosphat und unterstützt diese seine Beschreibung durch eine Anzahl vorzüglicher Abbildungen, welche nahezu alle möglichen Krystallgestalten des Salzes umfassen; ebenso ist die Formenzusammenstellung in seinen »M. R.«[1] recht erschöpfend.

Sehr gut sind auch die wenigen Abbildungen, die Behrens auf seiner diesbezüglichen Tafel in den »M. M. z. M.«[2] bringt; dagegen möchte ich die Textfiguren seiner »A. z. m. A.«,[2] S. 43 denn doch als etwas unzureichend erklären. Ich erlaube mir also, besonders auf die Haushofer'schen Tafeln hinzuweisen.

In der ersten der beiden angeführten Arbeiten hat Haushofer auf Grund von Resultaten der Winkelmessung und der ab

---

[1] Haushofer, l. c.

[2] Behrens, l. c.

und zu in Anwendung gebrachten Untersuchung im parallelen polarisierten Lichte die mikroskopischen Formen unseres Salzes auch zu beschreiben versucht. Dass diese seine Interpretation unrichtig war, habe ich auf Grund optischer Befunde erwiesen in meiner Arbeit:[1] »Ein Beitrag zur Kenntnis des Magnesiumammoniumphosphates $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$«, die auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Molisch mit gütiger Erlaubnis und unter Controle des Mineralogen der Prager deutschen Universität H. Prof. Dr. Pelikan im mineralogischen Institute ausgeführt wurde. Ich erlaube mir, beiden Herren meinen Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Da die Anführung der Resultate unbedingt auch die Betrachtung der diesbezüglichen Zeichnungen erfordert, muss ich hier auf deren Wiedergabe verzichten und verweise diesbezüglich auf meine Arbeit. Ich will nur erwähnen, dass es mir gelungen ist, die mikroskopischen Formen optisch vollkommen mit den Struvitkrystallen zu identificieren.

Was die Größe unserer wohlausgebildeten sogenannten Sargdeckelformen anlangt, so variiert sie selbstverständlich von makroskopisch sichtbaren bis zu sehr kleinen mikroskopischen Formen (vergl. die citierte Arbeit S. 90 und S. 91).

Bei meinen Versuchen mit Cubikmillimeter-Tröpfchen erhielt ich mit 20% $MgSO_4 + 10\%$ $NaH(NH_4)PO_4$ bis 135 μ lange, 69 μ breite und bei verdünnteren Lösungen in absteigender Reihenfolge kleinere, aber dennoch 19·5 μ lange und 3 μ breite Sargdeckelformen, so dass immer die Untersuchung mit 50facher Vergrößerung (Reichert'sches Mikroskop, II, 3) genügte.

Über die Einwirkung des NH_3 als skelettbildendes Mittel brauche ich nur auf die erwähnten Arbeiten von Haushofer und Behrens hinzuweisen. Es wird sich also nach dem Gesagten empfehlen, dort, wo man sehr geringe Mengen Mg nachweisen will, den Vortheil der Empfindlichkeit und besseren Localisierung mit NH_3 zu wählen, bei mehr als 0·1 μg Mg-Gehalt wird man sich am besten des Phosphorsalzes bedienen.

[1] O. Richter, Ein Beitrag zur Kenntnis des Magnesium-Ammonium-Phosphates $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$. Tschermak's Mineralogische und petrographische Mittheilungen, Bd. XX, Heft 2.

Verhalten unserer Reagentien gegen Co, Ni, Fe und Mn.

In seiner »A. z. m. A.« warnt Behrens S. 43 vor Verwechslungen mit den dem $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ analog zusammengesetzten, nach meinen Erfahrungen auch optisch vollkommen gleichwertigen isomorphen Doppelsalzen von Co, Ni, Fe und Mn und bringt in den Capiteln über die betreffenden Elemente bei jedem Unterscheidungsmethoden. Ich bin nun in der angenehmen Lage, die Anzahl dieser Methoden um eine zu vermehren.[1] Ein vorzügliches Mittel, $CoNH_4PO_4 + 6H_2O$-Krystalle, die auch fast stets eine rosa Eigenfarbe besitzen, zu erkennen, ist das Erwärmen mit reinem Glycerin. Alsbald färben sich die Co-Krystalle blau. Auch »2% Kalilauge«, heißes Chloralhydrat 5 : 2 und trockenes Erhitzen bedingen dasselbe Resultat.

Analoge Versuche mit $Ni(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ fielen ungünstig aus.

Für $Mn(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ kann man eine gewisse röthliche Färbung als charakteristisch bezeichnen, sowie die Tendenz, wetzsteinartige Zerrgestalten zu bilden. Die $Fe(NH_4)PO_4 + 6H_2O$-Krystalle endlich geben sehr schön die Berlinerblau-Reaction.

Sind für den Mineralogen und Petrographen, der Untersuchungen über Mg anstellt, Co-, Ni-, Fe- und Mn-Beimengungen etwas sehr Gewöhnliches, das alle Vorsicht heischt, so braucht der Pflanzenphysiologe bei genügender Aufmerksamkeit diese Elemente doch nicht zu sehr zu fürchten.

Co und Ni sind, wenn nicht absichtlich zu Vergiftungsversuchen verwendet, in der Pflanze nicht leicht zu erwarten, Mn, wohl häufiger, ist bisher sehr schwer nachweisbar, Fe, das in der Regel nach Molisch[2] in der maskierten Form vorliegt, auch nicht zu berücksichtigen, so dass jeder, der sich mit der Fällung des Mg als Magnesiumammoniumphosphat genauer beschäftigt hat, mit gutem Gewissen sagen kann:

---

[1] Oswald Richter, Mikrochemischer Nachweis des Kobalts als Ammonium-Kobaltphosphat. Tschermak's Mineralogische und petrographische Mittheilungen, Bd. XX, Heft 2.

[2] Molisch H., Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen. S. Jena, 1892, S. 6.

Die Fällung des Mg als $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ ist die schönste und beste Mg-Reaction, die wir kennen.

Ich werde also bei meinen Versuchen mit der Pflanze diese Reaction vor allem in Berücksichtigung ziehen.

2. Die Fällung des Mg als $MgSb_2O_7 + 9H_2O$, Magnesiumpyroantimoniat.

Nach Behrens[1] fällt Kaliumpyroantimoniat aus neutralen Lösungen von Magnesiumsalzen sechsseitige glänzende Prismen. Der Umstand, dass zugleich Ca und Na gefällt werden könnten, nehme dieser Reaction viel an Wert. Ich habe mich vergeblich bemüht, in der Tabelle seines Buches: »A. z. m. A.«, S. 23 bis 30, eine Angabe über die passende Concentration des Reagens zu finden, und da auch Haushofer[2] über diesen Punkt nichts erwähnt, habe ich versucht, die Güte und Eigenschaften des Reagens nach eigenen Versuchen an der Hand von Tabellen festzustellen. Ich unterlasse die Wiedergabe dieser Befunde, um nicht weitschweifig zu werden, und begnüge mich mit Anführung ihrer Zahl. Bei der Beurtheilung der 1728 ausgeführten Präparate hat sich herausgestellt, dass die optimale Leistung des Reagens mit 1% und 0·5% Concentration erzielt wird.

Auffallend ist wiederum, dass entgegen der Ansicht von Behrens, die Maximalconcentration des Reagens liefere die besten Resultate, eine gesättigte Kaliumpyroantimoniatlösung schlechtere Resultate gibt als eine 1% und 0·5%, ja sogar 0·1% Lösung.

Verwendbar ist noch ein 0·1% Reagens, doch muss man ein 0·05% entschieden verwerfen.

Ich habe mich auch bemüht, entsprechend dem Wunsche von Behrens, im allgemeinen möglichst körnige Reagentien zu verwenden, mit körnigem Kaliumpyroantimoniat zu arbeiten.

Von 123 diesbezüglichen Versuchen war kein einziger von Erfolg begleitet.

---

[1] Behrens H., A. z. m. A., S. 43.

[2] Haushofer K., Ü. d. m. F. e. b. d. A. v. V. Zeitschr. f. Kryst., IV, S. 49.

Aus meiner Curventafel ergibt sich 0·5% als Optimalconcentration des Reagens, und bei Vergleich des Verhältnisses, in welchem Mg und Sb_2 bei 0·5% $MgSO_4$ und 1% Reagens stehen, kam ich empirisch wieder zu dem Satze: *Auch die Fällungen treten am besten zutage, wenn man die reagierenden Mengen in Verhältnissen verwendet, die annähernd den Äquivalentgewichten entsprechen.*

Die Formen des $MgH_2Sb_2O_7+9H_2O$ sind außerordentlich charakteristisch:

»Die größere Menge besteht nach Haushofer[1] aus hexagonalen Tafeln der Combination $oP\infty P$, oft zu rosettenförmigen und kugeligen Aggregaten gruppiert. Neben ihnen finden sich vereinzelt Krystalle, welche einem klinoaxen, wahrscheinlich dem klinorhombischen System angehören. Sie sind bisweilen sehr scharf ausgebildet. Man kann auch bei Anwendung von antimonsaurem Kali das hexagonale Salz ausschließlich erhalten, wenn man die Fällung bei 80 bis 100° vornimmt.«

Auch bei Abkühlung der Lösungen auf 0° erhielt er nur hexagonale Krystalle.

Ich habe bei Zimmertemperatur in der feuchten Kammer mit Tröpfchen von je 1 mm^3 bei Versuchszeiten von ein bis drei Stunden von den 1728 Präparaten nur 44 mit vorwaltenden Prismen des klinorhombischen Systemes erhalten, sonst waren die Prismen, wenn vorhanden, in bedeutender Minderzahl, so zwar, dass man sie bei Beurtheilung der Reaction direct vernachlässigen kann und nur dann von der Fällung des Mg sprechen wird, wenn das hexagonale Magnesiumantimoniat gefällt wurde.

Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction liegt bei 0·05% $MgSO_4$, was 0·1 μg Mg entspricht, ein Wert, der hinreichend klein erscheint, um die Fällung des Mg in dieser Form für die Pflanze empfehlenswert erscheinen zu lassen.

Da erregten mir aber die schon erwähnten Bemerkungen von Behrens: »Der Umstand, dass Ca und Na gefällt werden können, nimmt der Reaction viel von ihrem Wert« und die Haushofer's:[2] »Die Reaction, welche auf seiner (des $MgSb_2H_2O_7$)

---

[1] Haushofer, Ü. d. m. F. e. b. d. A. v. V. Zeitschr. für Kryst., IV, S. 52.

[2] Haushofer K., M. M., S. 99 bis 100

Darstellung beruht, kann nur bei reinen neutralen Magnesiumsalzen zur Anwendung kommen«, nicht geringe Zweifel an der Verwendbarkeit des Reagens. Ich untersuchte also den Einfluss auf Ca, K und Na nach.

Wie schon erwähnt, waren die Optimalconcentrationen des Reagens für die Mg-Fällung eine 1% und eine 0·5% Lösung. Es handelte sich mir also darum, das Reagens als 1% und 0·5% in seiner Beziehung zu den genannten Elementen kennen zu lernen.

A. Kaliumpyroantimoniat einwirkend auf Ca und K.

Die angestellten Versuche, bei $CaCl_2$ 803, bei KCl 670 an der Zahl, ergaben in keinem einzigen Falle ein Resultat.

Ebenso zeigte sich nie eine Krystallbildung bei Verwendung von $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4+2H_2O$, $Ca(OH)_2$, KNO_3 und PO_4H_2K.

Dagegen lieferte verdünnte KOH mit 1% Reagens in 46, mit 0·5% Reagens in 41 Präparaten oft schöne Prismen, nie hexagonale Tafeln.

Ich bin somit in Bezug auf das Ca, zumal da Haushofer,[1] der doch die Reaction mit Kaliumpyroantimoniat in die Literatur eingeführt hat, wohl von einer Fällung des K und Na, nicht aber des Ca, Behrens[2] aber von einer des Ca und nicht des K spricht, besonders da meine zahlreichen Versuche mit so verschiedenen Ca-Verbindungen übereinstimmend negative Resultate hatten, geneigt, hier in Behrens' »A. z. m. A.« einen Druckfehler anzunehmen.

Und was das Kalium anlangt, so gibt es nur, soweit meine Untersuchungen reichen, als Hydroxyd die Reaction.

Vielleicht müssen alkalische, nicht neutrale und saure Kaliverbindungen verwendet werden. Setzt man übrigens NH_3 zu, so wird die Sache nicht besser.

Somit sind weder Ca, noch K bei der Mg-Reaction von Belang. Wie steht es aber mit dem Na?

---

[1] Haushofer K., M. M., S. 99 bis 100.

[2] Behrens H., A. z. m. A., S. 43.

B. Kaliumpyroantimoniat einwirkend auf Na.[1]

Meine Tabelle über 770 diesbezügliche Versuche lehrt, dass die Na-Reaction ebenso empfindlich ist wie die betreffende Reaction auf Mg, dass ebenso 1% wie 0·5% Reagens vortrefflich wirken und dass also auf diese Weise kein wesentlicher Unterschied bedingt wird.

Dagegen ist ein so auffallender in den stets prismatischen oder wetzsteinartigen Krystallformen des Na-Salzes gegenüber den fast stets in hexagonalen Blättchen entwickelten Mg-Pyroantimoniat, dass ich mit gutem Gewissen sagen kann: Wer einmal Magnesium- und wer Natriumpyroantimoniat im Mikroskop gesehen hat, wird die beiden nie verwechseln, zumal wenn er sich an meinen Rath hält, nur dann von der Gegenwart des Mg zu reden, wenn er die hexagonale Form des Salzes erhält. Zu beachten ist ferner, dass das Polarisationsmikroskop gleichfalls Schlüsse über die Natur des Salzes gestattet, da das Na-Salz, weil fast stets prismatisch, aufleuchtet, die Täfelchen des Mg-Salzes aber, weil senkrecht zur optischen Axe liegend, zwischen gekreuzten Nicols stets dunkel bleiben. Übrigens wird es nicht schwer halten, die Täfelchen der Basis des tetragonalen Natriumsalzes, wenn sie schon einmal vorkommen, nach ihrer Form von den hexagonalen zu unterscheiden.

Zur Orientierung über Form und Charakter beider Verbindungen schlage man die Fig. 76 und 81 der Haushofer'schen Arbeit »M. R.«, Braunschweig, 1885, nach.

Endlich möchte ich noch folgenden Satz aus der eben erwähnten Arbeit (S. 100) hervorheben:

»Bei Gegenwart von MgO fällt diese vor dem Natronsalze als Pyroantimoniat aus, und zwar stets in tafelförmigen und prismatischen Formen $\infty P, oP$ des hexagonalen Systems; aus stärkeren Lösungen bilden sich kugelige Aggregate. Die

[1] Mit concentriertem NaCl und concentriertem $K_2H_2Sb_2O_7$ erhält man Sphärite, die Stärkekörnern auffallend ähnlich sehen und im polarisierten Lichte auch ein excentrische S Kreuz zeigen. Auch einfach- und halbzusammengesetzte Körner konnte ich beobachten.

Formen des zuletzt auskrystallisierenden Kaliumantimoniats sind undeutlich.«

Ich bin nun in der angenehmen Lage, auf Grund eingehender Versuche Haushofer rechtgeben zu können.

Nach Haushofer gibt es endlich auch Co- und Ni-Antimoniate, die sich durch ihre Färbung unterscheiden. Da Co und Ni in der Pflanze nicht zu erwarten sind, brauche ich auf sie nicht erst Rücksicht zu nehmen, will aber doch erwähnen, dass ich bei den minimalen Quantitäten, die in 1 mm^3-Tröpfchen enthalten sind, Eigenfärbungen der Krystalle nicht habe wahrnehmen können. Zu beachten ist weiter, dass $CoSO_4$, weil sauer, die Reaction nicht direct zu geben vermag, sondern erst nach Zusatz von NH_3. Es entstehen dabei viele hexagonale Tafeln. Neutrales $NiSO_4$ gibt sofort Krystalle von Nickelantimoniat, doch fehlen hier hexagonale Tafeln.

Versuche, durch Erhitzen in Glycerin die Kobaltantimoniatkrystalle zu bläuen, wie mir das bei den $CoNH_4PO_4 + 6H_2O$-Krystallen gelungen ist, blieben resultatlos. Dagegen erhielt ich beim trockenen Erhitzen des Nickelantimoniats eine Gelbfärbung, die leider für mikroskopische Untersuchung wertlos erscheint.

Neutrales Mangansulfat gibt nur Niederschläge.

Sauer reagierendes Eisensulfat gibt mit Kaliumpyroantimoniat Prismen.

Über die eventuelle Entwertung der Reaction durch Co, Ni, Mn und Fe vergl. das beim $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ Gesagte.

Zusammenfassung.

Wenn wir also kurz die Resultate über die Brauchbarkeit der Reaction mit Kaliumpyroantimoniat zusammenfassen, so sehen wir, dass mit dem Reagens wohl Na und K, nicht aber Ca, dass K nur aus Ätzkali gefällt wird, dass Natriumpyroantimoniat wegen seiner charakteristischen Formen mit dem charakteristischen Magnesiumpyroantimoniat nicht zu verwechseln ist, dass die gleichfalls fällbaren Elemente Co, Ni, Mn und Fe aus naheliegenden Gründen vernachlässigt werden können, dass das Kaliumpyroantimoniat noch 0·5 μg Mg deutlich fällt, dass das Reagens somit verwendbar ist und

zur Controle auf Mg in der Pflanze wird recht gute Dienste leisten können. Zur Fällung werde ich 1% oder 0·5% Lösungen von Kaliumpyroantimoniat verwenden.

3. Die Fällung des Mg mit Ferrocyankalium und Ammoniak.

Nach Behrens fällt Ferrocyankalium saure und neutrale Lösungen von Magnesiumsalzen nicht, mit Ammoniak liefert es charakteristische Blättchen und Stäbchen. Die Empfindlichkeit dieser Reaction sei ein Zehntel der Empfindlichkeit der Reaction mit Natriumammoniumphosphat (somit etwa 0·012 μg Mg).

In der Versuchsanordnung liegt wegen der nothwendigen Forderung gleichzeitiger Anwendung zweier Reagentien eine große Unannehmlichkeit. Man hat dann das Mg-Salz-, das NH_3-Tröpfchen und das Körnchen $Fe_2Cy_6K_4$ zusammenzugeben, was eine leichte Beobachtung unmöglich macht.

Ich habe also versucht, ob nicht Ammoniakdampf in feuchten Kammern ganz das gleiche Resultat bedinge und, weil von diesen Vorproben befriedigt, eine größere Anzahl von Versuchen angestellt.

Indem ich nun die specielle Anführung der genaueren Details übergehe, um nicht etwa durch Weitschweifigkeit zu ermüden, begnüge ich mich mit der Mittheilung der Resultate, die aus der Anstellung von 952 Versuchen resultierten:

1. Es liegt ein bedeutender Vortheil für die Reaction darin, NH_3-Dampf, nicht NH_3 in flüssiger Form zu verwenden.

2. In diesem Falle existiert kein merkbarer Unterschied bei Anwendung von 20%, 10%, 5% und 1% Reagens.

3. Eine weitere Verdünnung des Ferrocyankaliums ist unstatthaft.

4. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt für alle Procentsätze des Reagens 0·5% $MgSO_4$, auch für das körnige, getrocknete[1] Ferrocyankalium (warum das Pulver übrigens vor der Reaction getrocknet werden soll, ist mir unklar) und dessen gesättigte Lösung.

---

[1] Behrens H., A. z. m. A., S. 26.

1 mm^3 einer $0 \cdot 5\%$ $MgSO_4$-Lösung enthält 1 μg Mg, das ist aber gleich etwa dem hundertfachen Werte, den Behrens angibt ($0 \cdot 012$ μg Mg).

5. Es wird somit im besten Falle nur 1 μg Mg angezeigt.

Zusammenfassung.

Die Reaction mit Ferrocyankalium ist empfindlich genug, um für gewisse Fälle der Pflanzenuntersuchung als controlierendes Mittel in Anwendung zu kommen.

4. Die Fällung des Mg mittels Seignettsalz und Ammoniak.

Behrens schließt an die Bemerkung über die Fällung des Mg mittels Ferrocyankalium und Ammoniak unsere Reaction an mit den Worten: »Ähnlich wird die Reaction mit Seignettsalz durchgeführt«.

Somit sagt er im Grunde genommen nichts Genaues, weder über die Versuchsanstellung, noch die zu erwartenden Krystalle, noch die Empfindlichkeitsgrenze oder die Concentration des Reagens.

Diesbezügliche Versuche lehrten:

1. Mg-Verbindungen geben mit Seignettesalz und Ammoniak Sphärite, die bei gekreuzten Nicols aufleuchten.

2. Bei relativ großen Sphäriten, die man am besten aus einer concentrierten $MgCl_2$-Lösung erhält, waren zwischen gekreuzten Nicols sehr deutliche Kreuze wahrzunehmen.

3. Auflegen von Deckgläschen befördert die Entstehung der Sphärite.

4. Das Operieren im NH_3-Dampfe befördert jedenfalls die Reaction, da nur zwei Tropfen zur Reaction kommen.

5. Die Empfindlichkeitsgrenze wurde mittels $MgSO_4$ bestimmt. Sie liegt im besten Falle bei $0 \cdot 1\%$ $MgSO_4$, was $0 \cdot 2$ μg Mg entspricht.

Die Empfindlichkeitsgrenze ist also um ein Bedeutendes höher als bei der Fällung des Mg als $Mg(NH_4)PO_4 + 6 H_2O$, sie beträgt $^1/_{200}$ der der genannten Reaction (vergl. dazu Behrens' Angabe mit $0 \cdot 012$ μg). Sie gilt auch bei Verwendung eines körnigen Fällungsmittels.

Ich habe meine 1584 systematisch ausgeführten Versuche tabellarisch zusammengestellt und nach den gefundenen Werten eine Curventafel construiert, aus der ich folgende Thatsachen entnehme:

I. Für 1. körniges, 2. 20⁰/₀, 3. 10⁰/₀, 4. 0·01⁰/₀ Seignettsalz liegt die Empfindlichkeitsgrenze über 0·1⁰/₀ $MgSO_4$.

II. Bei 0·1⁰/₀ $MgSO_4$-Gehalt erhält man mit 5⁰/₀ und 1⁰/₀ Reagens eben noch eine Reaction.

III. Dagegen gibt ein 0·1⁰/₀ und ein 0·05⁰/₀ Reagens noch bei 34⁰/₀, beziehungsweise 66⁰/₀ der angestellten Versuche deutliche Reaction.

IV. Es zeigt sich also, dass Behrens mit seinem Satze von der Maximalconcentration des Reagens auch in diesem Falle unrecht hat.

Nebenbei will ich erwähnen, dass ich bei den eben genannten Concentrationen von 0·1⁰/₀ und 0·05⁰/₀ des Seignettsalzes die schönsten und größten Krystalle oft von ordensternartigem Aussehen erhielt.

Zusammenfassung.

Da die Empfindlichkeitsgrenze bei 0·2 *μg* Mg liegt, wird sich die Reaction mittels Seignettsalz und Ammoniak als controlierender Versuch ganz gut verwenden lassen.

5. *a)* Die Fällung des Mg mittels Oxalsäure bei Gegenwart von viel Essigsäure.

Nach Behrens' »A. z. m. A.«, S. 44 gibt Oxalsäure in neutralen Lösungen keinen Niederschlag. Auf Zusatz von viel Essigsäure scheiden sich dünne Nadeln von Magnesiumoxalat ab.

Nach der in dem eben angeführten Buche S. 25 wiedergegebenen Reagentientabelle hat man sich eine Essigsäure, bestehend aus 90 Theilen käuflichen Eisessig und 10 Theilen Wasser, herzustellen.

Ich habe mit körniger und krystallisierter Oxalsäure, mit gesättigten und verdünnten Lösungen derselben, ich habe mit viel und mit wenig, mit flüssiger Essigsäure und Essigsäure-

dampf gearbeitet, immer mit dem gleichen Resultate. Es entstanden regelmäßig Niederschläge, im besten Falle Sphärite. Ein einzigesmal konnte ich mit gutem Willen die von Behrens angegebenen Nadeln sehen, und doch habe ich beiläufig 1364 diesbezügliche Versuche gemacht. In allen anderen Fällen erkannte ich die entstehenden Nadeln als Oxalsäure.

Nur bei gesättigter $MgSO_4$-Lösung erzielte ich deutliche Sphärite. Bei längerer Einwirkung, etwa nach 15 Stunden, entstanden sie auch dort, wo sie nach zweistündiger Einwirkung ausgeblieben waren.

Es war nun selbstverständlich die Frage, ob die erhaltenen, in Wasser anscheinend unlöslichen, am Objectträger haftenden Sphärite wirklich MgC_2O_4 waren.

Es gelang mir erstens mit $Sr(NO_3)_2$ den Gehalt an Oxalsäure bei den mit Alkohol und Wasser gewaschenen Sphäriten nachzuweisen. Momentan gehen sie in die Prismen des SrC_2O_4[1] über.

Für den Mg-Nachweis verfuhr ich folgendermaßen:

Die mit Alkohol und Wasser gewaschenen Sphärite wurden mit 1% $NaHPO_4NH_4 + 12H_2O$ behandelt, 1% HCl zugesetzt und dann das Ganze in NH_3-Dampf übertragen. Alsbald entstehen aus den Sphäriten die charakteristischen flockigen Krystalle des $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$.

Somit vermag das Mg als Oxalat keine wohl ausgebildeten Krystalle, sondern nur Sphärite zu liefern, was mir eine Bestätigung darin zu erfahren scheint, dass ich in Dammer's »Chemischem Handwörterbuch«,[2] S. 463, 1. Colonne, folgende Zeilen las: »Oxalsaure Magnesia $C_2O_4Mg + 2H_2O$, aus Oxalsäure und kohlensaurer Magnesia erhalten, ist sandig, geschmacklos, sehr schwer löslich, gibt mit oxalsaurem NH_3 krystallisierbare Doppelsalze«.

Doch ist auch dieser Bildung von Sphäriten nicht viel Wert beizulegen, da sie wie gesagt nur bei sehr concentrierten Mg-Lösungen vorkommt.

---

[1] Behrens H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, 1897, IV. H., S. 42.

[2] O. Dammer und F. Rung, Chemisches Handwörterbuch. 2. verb. Auflage, Stuttgart, Berlin, Leipzig, 1892, S. 463.

Zusammenfassung.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die Fällung des Mg als MgC_2O_4 mittels Oxalsäure und Essigsäure gelten kann als ein classisches Beispiel von Unempfindlichkeit einer Reaction, die infolge dieser Eigenschaft von vornherein aus der Zahl der Fällungsmethoden des Mg wird ausgeschlossen werden müssen.

5. *b)* Die Fällung des Mg mittels Ammoniumoxalat.

Durch die früher angeführte Bemerkung in Dammer's[1] Handwörterbuch wurde ich zu dem Versuche angeregt, die Fällung des Mg mittels Ammoniumoxalat vorzunehmen.

Es entstehen Sphärite von ganz derselben Form wie die mit Oxalsäure und Essigsäure erzielten, bei denen ich nach früher erwähnten Methoden sowohl den Oxalsäure-, wie den Mg-Gehalt nachzuweisen vermochte, was umso leichter war, da auch diese Sphärokrystalle auf dem Objectträger haften.

Sie sind ausgezeichnet durch sehr charakteristische Kerne, um die sich die zarten Nadeln des Sphärokrystalls gruppieren. Bei Anwendung von 10%, 5% und wenigerprocentigen $MgSO_4$-Lösungen entstehen diese Kerne allein. Sie haben mehr minder Kreiselform und sind durch zwei starke Schatten ausgezeichnet, die besonders bei schwacher Vergrößerung (2, 3 des Reichert-schen Mikroskopes) deutlich hervortreten.

Auch hier ist die Zahl der durchgeführten Versuche recht bedeutend geworden: 1047.

Dabei hat sich ergeben, dass das Ammoniumoxalat das Mg nur aus Lösungen fällt, die concentrierter sind als 1% $MgSO_4$; dass die Empfindlichkeitsgrenze zwischen 5% und 1% $MgSO_4$ liegt; dass es wieder keinen Unterschied macht, ob man mit übersättigtem, concentriertem oder 1% Reagens arbeitet.

Es hat sich weiter ergeben, dass Essigsäure die Empfindlichkeitsgrenze um ein Wesentliches hinauszuschieben vermag;

---

[1] O. Dammer und F. Rung, Chemisches Handwörterbuch, 2. verb. Auflage, Stuttgart, Berlin, Leipzig, 1892, S. 463.

dass es dabei vortheilhafter ist, Essigsäuredampf auf die Präparate in feuchten Kammern einwirken zu lassen als flüssige Essigsäure, da diese durch Verlaufen der Tropfen vielfach die Reaction verhindert; dass in diesem Falle der Procentsatz des Reagens nicht gleichgiltig ist, sondern dass 1% und 5% Reagens den Optimalertrag geben. Bei 0·05% $(NH_4)_2C_2O_4$ kann von einer Reaction nicht mehr die Rede sein.

Die Empfindlichkeitsgrenze kann somit mit 0·5% $MgSO_4$ angenommen werden, was 1 μg Mg entspricht.

Erwärmung der reagierenden Substanzen ist unvortheilhaft.

Zusammenfassung.

Die durch die Essigsäure bewirkte recht bedeutende Verschiebung der Empfindlichkeitsgrenze macht die Reaction mit $(NH_4)_2C_2O_4$ so empfindlich, dass man sie für jene Fälle wird verwenden können, wo mehr als 1 μg Mg in den mikroskopischen Präparaten vorhanden sein wird.

5. *c)* Die Fällung des Mg mittels Oxalsäure bei Gegenwart von Zn.

Nach Behrens fällt Oxalsäure aus Lösungen, die Mg und Zn enthalten, bisweilen ein Doppelsalz, das in sechsseitigen Täfelchen krystallisiert, und zwar sollen die entstehenden Krystalle einem Doppelsalze angehören.

Die Fällung des Mg mittels $ZnSO_4$ und $C_2H_2O_4$ erscheint wegen der prachtvollen, durch besondere Größe und Schärfe ausgezeichneten Krystalle ganz besonders empfehlenswert.

Auf Grund von eingehenden Versuchen — ich habe 2846 Präparate hergestellt — gelang es mir, die Krystallisationsbedingungen so zu gestalten, dass die Zahl der gelungenen Versuche 75·2% der angestellten erreichen kann. Dieses Optimum habe ich bei 0·5% $ZnSO_4$, 5% $MgSO_4$ und 1% Oxalsäure erreicht.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die größten Zahlen für gelungene Reactionen bei der 5% und 1% Oxalsäure vorkommen, also wiederum ein Beweis dafür, dass nicht immer

die Maximalconcentration des Reagens auch am vortheilhaftesten für die Reaction ist.

Es scheint mehr denn bei irgendeiner anderen der Procentsatz der verwendeten Reagentien $ZnSO_4$ und $C_2H_2O_4$ eine Rolle zu spielen. Ich meine also, besonders bei derartig complicierten Reactionen, bei denen man nicht weniger als drei Substanzen aufeinander wirken lässt, müsste man, um den Wert der Reaction völlig zu erkennen, nach und nach, sowie ich es in dem vorliegenden Falle gethan habe, durch Variation der Bedingungen jene Reagentiencombination ermitteln, die die günstigsten Resultate liefert. In unserem Falle wäre dies, wie gesagt, 1% $C_2O_4H_2$ und 0·5% $ZnSO_4$, wobei sich die reagierenden Elemente Zn : Mg : C_2O_4 verhalten wie 1 : 5 : 5. Leider ist auch unter diesen Umständen die Empfindlichkeit der Reaction keine besonders große. Wir können sie mit 1% $MgSO_4$ festsetzen, was 2 μg Mg entspricht, während sie für die anderen Combinationen meist zwischen 5% und 1% $MgSO_4$ zu liegen kommt. Als untere Grenze für die Verwendbarkeit des $ZnSO_4$ wird 0·1% $ZnSO_4$, als untere Grenze für Oxalsäure 0·5% Oxalsäure zu gelten haben.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Ausführungen lassen die Verwendung von $ZnSO_4$ und $C_2H_2O_4$ zur Fällung des Mg hauptsächlich wegen der schönen und prägnanten Form der Fällungskrystalle wünschenswert erscheinen.

In Bezug auf die Pflanze wird man sicher das Reagens in gewissen Fällen bei größerem Magnesiumgehalt zur Controle vortrefflich verwenden können.

Als Anhang an diese meine Untersuchungen über die Fällung des Mg mittels Oxalsäure bei Gegenwart von Zn möchte ich noch ein paar Sätze bringen, die freilich nur mit der größten Vorsicht aufzunehmen sind, sich aber direct und zwanglos aus meiner Tabelle über diese Fällung haben ableiten lassen:

1. Verhalten sich die in den reagierenden Tropfen enthaltenen Mengen von Zn, Mg und C_2O_4 etwa wie 1 : 5 : 5, 2 : 5 : 5, 1 : 10 : 5 etc. Kommt also die Zahl 5 oder ihr gerades Vielfache 10, gepaart mit 1 oder 2, in dem Verhältnisse vor, dann wird im allgemeinen gute Krystallisation erfolgen.

2. Andere Mengenverhältnisse der Elemente erscheinen gewöhnlich ungünstig.

3. Die Zahl 3 und Vielfache derselben fehlen in den abgeleiteten Proportionen ganz.

Ich betone nochmals, dass die gefundenen Sätze von nur sehr beiläufigem Werte sind, solange nicht makrochemisch mit quantitativ abgemessenen und in Reaction gebrachten Mengen der Salze die betreffenden Beispiele nachgeprüft worden sind, eine Arbeit, der ich mich schon deshalb nicht unterziehen kann, weil sie mich zu weit von meinem Thema abbrächte.

6. Die Fällung des Mg mittels Kaliumoxalat.

Kaliumoxalat erzeugt nach Behrens in einigermaßen concentrierten Lösungen einen körnig-krystallinischen Niederschlag, der durch ein Übermaß des Fällungsmittels gelöst wird, wenn die Lösung nicht sehr concentriert war.

Dieser körnig-krystallinische Niederschlag hat seiner Gestalt nach sehr viel Ähnlichkeit mit den Körnern, die ich mit Oxalsäure und Essigsäure oder mit $(NH_4)_2C_2O_4$ erhalten habe.

Sie scheinen mir isomorph mit dem ZnC_2O_4.

Geradeso wie bei der Fällung des Mg mit Oxalsäure oder mit $(NH_4)_2C_2O_4$ erhalte ich hier fast stets auch Sphärokrystalle von typischer Ausbildung oder sphärokrystallartige Gebilde, die ich als mehrfache Zwillingsverwachsung ansprechen und bei denen ich als besonders charakteristisch das Erhaltensein der pinselförmigen, zum Sphärit vereinigten Garben bezeichnen möchte.

Verdünntere $MgSO_4$-Lösungen geben natürlich nur die Körner wie Ammoniumoxalat, bei denen ich wiederum auf die sehr charakteristischen scharfen Schatten aufmerksam machen will.

Merkwürdigerweise erhielt ich bei vorliegender Reaction mitunter nadelförmige Krystalle in einer Gruppierung, wie sie das Manganoxalat zeigt; fast möchte ich diese Krystalle für Mg-Oxalat erklären. Beweis dafür ließ sich wegen der Schmalheit und Kleinheit und vor allem der Seltenheit der Krystalle nicht erbringen, doch sprach die Unlöslichkeit in Wasser und das sonstige Verhalten für diese Annahme.

Die Reaction ist recht charakteristisch, aber empfindlich ist sie nicht. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt oberhalb 1% $MgSO_4$.

Die optimale Leistung wurde mit 10% Reagens erzielt.

Eigenthümlich ist, dass eine gesättigte Lösung von $MgSO_4$ mit 5% Reagens kein Resultat gibt, während 10% und 5% $MgSO_4$ sehr deutlich reagieren.

Verwendung des Deckgläschens fördert die Bildung der Sphärite. Essigsäuredampf hat keinen Einfluss auf die Reaction.

Ich habe meine 960 diese Fällung betreffenden Versuche tabellarisch geordnet, mir eine diesbezügliche Curventafel construiert und bin dabei wieder zu dem Satze gelangt:

Auch die Fällung tritt bei dieser Reaction am besten zutage, wenn man die reagierenden Mengen verwendet in Verhältnissen, die annähernd den Äquivalentgewichten entsprechen.

Zusammenfassung.

Obwohl die Fällung mit Kaliumoxalat recht hübsche Krystalle liefert, ist sie doch mangels an Empfindlichkeit nur in sehr beschränktem Maße zu verwenden.

7. *a)* Die Fällung des Mg mittels Natriumbicarbonat.

Nach Behrens bringt Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit einen Niederschlag in Lösungen von Mg-Salzen hervor. Unter dem Eintrocknen scheiden sich leichte Flocken ab.

Der entstehende Niederschlag ist relativ charakteristisch eben wegen seiner Flockennatur, aber äußerst schwer zu sehen.

Die Reactionsgrenze liegt zwischen 10% und 5% $MgSO_4$, die Grenze für die Anwendbarkeit des Reagens bei 5% $NaHCO_3$. Das Optimum der Leistungsfähigkeit erhält man mit kaltgesättigtem Reagens bei 10% $MgSO_4$.

Merkwürdig ist hier wieder der aufsteigende und absteigende Ast der Reactionscurve, die man erhält, wenn man in einem Coordinatensysteme auf der Abscissenaxe die Procentsätze des $MgSO_4$ und auf der Ordinate die procentischen Reactionsbeträge aufträgt.

Auch in diesem Falle hat nämlich der oft citierte Satz von der vortheilhaften Verwendung äquivalenter Mengen der reagierenden Substanzen eine Bestätigung gefunden.

Zusammenfassung.

Aus meinen 788 Versuchen, die ich mit dem Natriumbicarbonat angestellt habe, und von denen nur 75 positiv ausfielen, habe ich die Überzeugung gewonnen, dass unsere Reaction, abgesehen von ihrer Unempfindlichkeit, schon wegen ihrer Undeutlichkeit als vollständig untauglich zu bezeichnen ist.

7. *b)* Die Fällung des Mg mittels Natriumbicarbonat bei Gegenwart von Ca.

Behrens äußert sich in seiner »A. z. m. A.« (S. 44) über die vorliegende Reaction folgendermaßen:

»Ist neben dem Mg auch Ca zugegen, so wird durch das Mg die Krystallisation des Calciumcarbonats verhindert; es scheiden sich alsdann sogleich formlose Körner und *kleine Sphärolithen* ab.«

S. 71 sagt er über die analoge Reaction auf Ca:

»Natriumbicarbonat fällt aus Lösungen von Ca-Salzen einen körnigen Niederschlag, der nach einigen Minuten *krystallinisch* wird.

Aluminium, Chrom, Eisen und Borsäure sind ohne Einfluss auf diese Reaction, dagegen wird sie durch **Mg**, Sr und Ba unbrauchbar gemacht.

Sie erleidet eine eigenthümliche Abänderung, wenn Natriumcarbonat in großem Übermaß als Fällungsmittel angewendet wird. Zuerst erfolgt Fällung von amorphem Carbonat. Nach etwa zwei Minuten bemerkt man eine Klärung in der trüben Masse und ein wenig später kurze dicke Prismen mit schiefen Endflächen (20 bis 60 μ), die auf den ersten Blick mit Gipskrystallen verwechselt werden könnten.«

Die beiden Citate würden genügen, um die Reaction auf Mg mit $NaHCO_3$ bei Gegenwart von Ca auszuschließen. Um die für dieses Urtheil wichtigen Worte recht grell hervortreten zu lassen, wurden sie gesperrt gedruckt.

Da nämlich im ersten »formlose Körner«, dann »Sphärolithe«, im zweiten aber »ein körniger Niederschlag«, der »krystallinisch« wird, erwähnt werden, konnte man von vornherein sagen, man würde zwischen den Körnern einmal der Doppelverbindung Magnesium-Calcium-Carbonat und dann der des Calciumcarbonats direct keinen Unterschied machen können.

Trotzdem habe ich in der constant verwendeten Art und Weise diesbezügliche Versuche, 1694 an der Zahl, gemacht, über die ich im folgenden referiere:

Die entstehenden Fällungen haben glücklicherweise das Angenehme, dass sie auf dem Objectträger haften bleiben, wodurch Abspülen der Krystalle und genaue Prüfung ihrer chemischen Zusammensetzung möglich wird. Als Reagentien wurden verwendet auf Ca H_2SO_4, auf Mg NH_3-Dampf, 1% $NaHPO_4(NH_4) + 4\,H_2O$ und Salzsäure. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Das $CaCO_3$ tritt bei der Reaction in den Vordergrund.
2. Ist das Mg in einem dem Ca gegenüber verschwindenden Procentverhältnisse vorhanden, so fällt nur $CaCO_3$ aus. Man braucht also in diesem Falle das Mg bei der Ca-Reaction nicht zu fürchten, was einigermaßen mit dem ersten Citate in Widerspruch steht.
3. Als Grenze kann man etwa 1% $MgSO_4$-Lösung gelten lassen.
4. 5%, 2·5% und 1·2% Reagens verhalten sich fast gleich.
5. Die Unentschiedenheit der Reaction wächst mit der Verdünnung des $Ca(NO_3)_2$.

Zusammenfassung.

Somit ist die Reaction mangels der Empfindlichkeit, besonders aber wegen der unbefriedigenden und vollständig unklaren Resultate, von jeder Verwendung nicht nur im Pflanzenreiche, sondern überhaupt in der Mikrochemie ausgeschlossen.

7. *c)* Die Fällung des Mg mittels Natriumcarbonat oder -bicarbonat bei Gegenwart von Orthophosphorsäure.

Nach Behrens »fällt ein Übermaß von Natriumcarbonat oder -bicarbonat aus Lösungen, die Mg und Phosphorsäure enthalten, nach einigen Minuten monokline, sehr schwach polarisierende Prismen von derselben Größe und Gruppierung wie Krystalle von Manganoxalat«.

Ich habe also wieder mit möglichster Veränderung der Versuchsbedingungen das Reagens zu überprüfen getrachtet.

Zuerst versuchte ich es mit frisch durch Glühen aus $NaHCO_3$ erhaltenem Na_2CO_3 in Körnchenform — das Reagens war also ganz nach der Methode von Behrens hergestellt. Resultat: Von 105 Präparaten gaben nur vier die übrigens sehr charakteristischen Drusen von Magnesiumphosphorcarbonat.

Im ganzen habe ich mit Soda 1074 Versuche angestellt, wovon 21 mit Erfolg gekrönt waren, also nur rund 2 %; mit $NaHCO_3$ wurden 876 Versuche angestellt, wovon 12 die Reaction zeigten (rund 1·3 %).

Überdies möchte ich noch erwähnen, dass Na_2CO_3 allein auf dem Objectträger ähnliche Strahlenaggregate gibt wie unser Fällungsproduct, dass man sich aber sowohl durch die Löslichkeit im Wasser, als auch durch das starke Polarisationsvermögen dieser Nadeln von Na_2CO_3 vor jedem Irrthum bewahren kann.

Zusammenfassung.

Die oben angegebenen Ziffern, glaube ich, sprechen mehr als wiederholte Versicherungen meinerseits, dass vorliegende Reaction infolge ihrer Unsicherheit sowohl als ihrer Unempfindlichkeit von jeder Verwendung in der Mikrochemie überhaupt ausgeschlossen werden muss.

8. *a)* Die Fällung des Magnesiums mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Nach Behrens ist von Bořicky das Magnesiumfluosilicat zum Nachweise des Mg benutzt worden.

Nach Bořicky[1] »zeigen die Kieselfluoride des Na, Mg und Ca so verschiedene Formen, dass man sie in den meisten Fällen auf den ersten Blick zu unterscheiden vermag«. Des Kieselfluormagnesiums Krystallgestalten seien scharfkantig und ebenflächig.

[1] E. Bořicky, Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Prag, 1877 (Archiv der naturw. Landesdurchforschung von Böhmen, III. Bd. Chem.-petrogr. Abtheilung), S. 14 des Separatabdruckes.

In dem Capitel »Ausführung der Methode« verlangt dieser Forscher vor allem mit Canadabalsam gefirnisste Objectträger, dann eigens dargestellte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Überdies benöthigt man einen Exsiccator mit concentrierter Schwefelsäure oder ein »Mahagonikästchen«, in dem die Präparate bis zum völligen Eintrocknen 24 Stunden (!) liegen bleiben, »während in freier Luft nur wenige Stunden zum Trocknen nöthig sind«. Diese Länge der Zeit wird begreiflich, wenn man liest, dass Bořicky auf eine Mineralprobe in der Größe eines Stecknadelkopfes oder Hirsekornes einen Kieselfluorsäuretropfen von der Größe einer Erbse verwendete.

Ich habe mich leider überzeugt, dass mein von E. Merk in Darmstadt bezogenes Reagens (1·06) eben nur pro analysi rein, also nach Bořicky »für unsere Zwecke unbrauchbar« ist, habe aber trotzdem, zumal die Verunreinigung wahrscheinlich in geringem Natriumgehalte besteht, versucht, nach altgewohnter Weise die Wirksamkeit auf verschiedene Procentsätze von Magnesiumsalzen festzustellen, besonders, da ja die Silicate auf den »ersten Blick« sich unterscheiden lassen sollen, muss aber zu meinem Bedauern gestehen, dass ich nicht weiß, ob ich die verlangten Krystalle zu Gesichte bekommen habe oder nicht. Aus allen meinen Versuchen, sie haben doch die Zahl von 624 erreicht, habe ich den Eindruck gewonnen, dass die von mir mit meinem Reagens erzielten Resultate alle zum mindesten sehr fraglicher Natur sind. Da sich nun beim Arbeiten mit der Pflanze die Sache ganz gewiss noch bedeutend unklarer gestalten würde, weil außer Magnesiumfluosilicat auch noch die Fluosilicate des Ca, K und Na ausfallen würden, zu deren Unterscheidung mineralogische Behelfe nothwendig sind, muss ich auf die Verwendung dieser Reaction verzichten. Wie man aus Bořicky's Arbeit ersieht, ist das Mikroskop des Mineralogen, genaue Kenntnis der optischen Verhältnisse unserer Salze für das Arbeiten mit der Kieselfluorwasserstoffsäure unerlässlich. Das Studium derselben würde aber einen Zeitaufwand erfordern, der durch mein Thema nicht gerechtfertigt erscheint, zumal da wir andere gute, auch vom Physiologen leicht verwendbare Reagentien auf Mg besitzen.

Zusammenfassung.

Aus diesen Gründen, vor allem aber wegen der Umständlichkeit der Methode: das Bestreichen der Objectträger mit Canadabalsam braucht eine unverhältnismäßig lange Zeit, das Stehenlassen der Präparate im Exsiccator stellt die Geduld auf eine harte Probe, und der im Mangel an den nöthigen Hilfsmitteln gelegenen Unsicherheit lehne ich die Kieselfluorwasserstoffsäure a priori als Reagens ab. Ich betone noch, dass der Umstand, dass völliges Eintrocknen der Präparate verlangt wird, bei Pflanzenschnitten, die sich dabei mit Luft füllen, gewiss nicht zur Deutlichkeit beitragen würde.

8. *b)* Versuche der Fällung des Mg mittels Ammoniumfluosilicat.

Da Behrens wiederholt in seiner A. z. m. A. die Verwendung von Ammoniumfluosilicat anstatt Kieselfluorwasserstoffsäure empfiehlt, so S. 27 oder S. 33, lag der Gedanke nahe, auch die Fällung des Mg einmal mit Ammoniumfluosilicat zu versuchen und das umsomehr, als das Magnesiumfluosilicat rhomboedrisch, die betreffende Ammoniumverbindung aber tesseral krystallisiert.

Wenn man die betreffenden Versuche macht, also einmal im Platintiegel sublimiertes Ammoniumfluosilicat auf einem mit Canadabalsam gefirnisten Objectträger in Wasser löst und dann auskrystallisieren lässt und anderseits Mg-Lösungen (ich verwendete 1% $MgCl_2$) mit dem reinen Pulver behandelt, bekommt man in beiden Fällen Krystalle, so ähnlich und so gleich aussehend, dass nur das Polarisationsmikroskop Klarheit bringt, welche Substanz rhomboedrisch, welche tesseral ist. Dabei ist aber das Aufleuchten so schwach, überdies ja noch von der optischen Orientierung bedingt, dass, wenn wirklich die erhaltenen Fällungskrystalle Magnesiumfluosilicat waren, schon wegen der leichten Verwechslung mit den Krystallen des Ammoniumsalzes diese Reaction von vornherein abzuweisen wäre.

9. Die Fällung des Magnesiums mittels Schwefelsäure.

Haushofer gibt in seinen »M. R.«, S. 93 und 94 außer den schon abgehandelten Fällungen des Mg mittels Natriumphosphat und Kaliumpyroantimoniat noch zwei Reactionen mittels Schwefelsäure an, die auf der Bildung zweier Sulfate, eines sauren [$MgH_2(SO_4)_2$] und eines übersauren Salzes [$H_6Mg(SO_4)_4$] beruhen.

A. $MgH_2(SO_4)_2$.

Dadurch, dass Haushofer die Bildung von $MgH_2(SO_4)_2$-Krystallen bereits als controlierenden Versuch angewandt wissen will, hat er ihr eigentlich schon selbst einen untergeordneten Rang zuerkannt.

Da ich sie nicht als Mineraloge, sondern als Botaniker zu beurtheilen habe, so kann ich bezüglich des untergeordneten Ranges nur beipflichten. Für eine Anwendung in der botanischen Mikrotechnik erscheint mir die vorliegende, sowie die noch zu besprechende Methode des Mg-Nachweises nur für ganz wenig Fälle geeignet.

1. Kommt mir schon die Verwendung der concentrierten und besonders der heißen concentrierten Schwefelsäure wegen deren zerstörenden Wirkung für pflanzliche Gewebe recht unstatthaft vor.

2. Hat man zu trachten, mit möglichst einfachem Apparate zu befriedigenden Resultaten zu gelangen; darum verpönt auch Behrens in seiner »A. z. m. A.« die Verwendung von Exsiccatoren etc. Vielleicht hat er auch aus diesem Grunde, abgesehen von in der größeren oder geringeren Güte des Reagens gelegenen Gründen, die zu besprechende Haushofer'sche Reaction übergangen.

3. Scheint mir in der Zerfließlichkeit der Krystalle ein Grund mehr zu liegen, das Reagens zu verwerfen.

4. Spricht gegen eine häufige Verwendung dieser Fällungsmethode ihre Unempfindlichkeit.

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 5% $Mg(NO_3)_2$ = $10\ \mu g$ Mg.

Bei meinen Versuchen fiel selbstverständlich das Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure weg, da ich es ja bereits mit fertigen Lösungen der Magnesiumsalze zu thun hatte.

Indem ich nun, um nicht zu ermüden, die genaueren Details der 191 angestellten Versuche übergehe, will ich nur noch darauf hinweisen, dass man des von Haushofer vorgeschriebenen Exsiccators auch entrathen kann, wenn man die Versuche auf dem noch lauwarmen Objectträger betrachtet, —

man hat dann mehr Muße zur Beurtheilung der Krystalle, die erst in der kalten Lösung rasch zerfließen, — und gehe damit zu dem Bericht über meine bei der Fällung des Mg als $H_6Mg(SO_4)_4$ gesammelten Erfahrungen über.

B. $H_6Mg(SO_4)_4$.

Ich habe diese Krystalle des übersauren Salzes — im ganzen habe ich 348 Versuche angestellt — auf dreierlei Art erhalten:

1. durch Abdampfen des Wassers der nicht erhitzten Präparate im Exsiccator;
2. durch mäßiges Erwärmen und Stehenlassen der Objecte bei Zimmertemperatur und Feuchtigkeit;
3. durch Anhauchen, beziehungsweise Übertragen der Krystalle des $MgH_2(SO_4)_2$-Salzes in die Zimmerfeuchtigkeit.

Überträgt man die erhitzten Objectträger direct in den Exsiccator, wie Haushofer angibt, so bekommt man nur das saure, nie das übersaure Salz, wovon ich mich bei 10⁰/₀, 5⁰/₀ und 1⁰/₀ $Mg(NO_3)_2$ hinlänglich überzeugt habe.

Aber abgesehen davon, lässt sich auch diese Reaction, obwohl sehr charakteristisch, und obwohl die Krystalle nichts weniger als zerfließlich sind, doch nicht ohne weiteres in ausgedehntem Maße für die botanische Mikrotechnik verwerten, schon nicht wegen ihrer Unempfindlichkeit.

Als Empfindlichkeitsgrenze kann auch hier 5⁰/₀ $Mg(NO_3)_2$ angesehen werden, was 10 μg Mg entspricht, einer Menge Mg, die entschieden nur ausnahmsweise in mikroskopisch brauchbaren pflanzlichen Schnitten zu finden sein wird.

Zusammenfassung:

Die beiden von Haushofer angegebenen Fällungsarten des Mg in Form von Sulfaten sind zwar recht charakteristisch, aber unbequem und vor allem zu unempfindlich, um in weitgehendem Maßstabe in der pflanzlichen Mikrotechnik angewandt werden zu können. Man wird sie daher nur behufs Controle in Berücksichtigung ziehen.

10. Die Fällung des Mg mittelst Arsensäure.

Haushofer gibt in seiner Arbeit »Ü. d. m. F. e. b. d. A. v. V.« (Zeitschr. f. Kryst., S. 49) auch die Arsensäure als Fällungsmittel des Mg an:

»Die Krystalle, Wachsthumsformen und Zwillingsbildungen der arsensauren Ammon-Magnesia sind so vollkommen übereinstimmend mit jenen des Phosphats, dass es nicht möglich ist, einen Unterschied anzugeben, wenn nicht vielleicht die größere Neigung des Arseniats zur Bildung halbseitig verkümmerter Zerrformen als solcher gelten kann.«

Da Haushofer's Arbeit lediglich auf mineralogischem Gebiete verbleibt, da er sich also bei der Verfassung derselben nur mit dem Gedanken trug, die gewissen »bei der Analyse vorkommenden Verbindungen« krystallographisch zu beschreiben, lag es ihm auch vollkommen fern, sich über die Verwendbarkeit der betreffenden Reactionen, ihre Güte und Empfindlichkeit auszusprechen. Da ich auch in Behrens' »A. z. m. A.« diese Magnesiumreaction nicht verzeichnet fand, habe ich sie einer eingehenden Prüfung unterzogen und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. *a*. Die von Haushofer hervorgehobene Isomorphie macht es wirklich unmöglich, das Magnesiumammoniumarseniat von dem betreffenden Phosphate zu unterscheiden.

1. *b*. Auch die optische Orientierung kann nicht zur Unterscheidung verwendet werden, da sie bei beiden Salzen die gleiche ist, wie ich mich selbst überzeugt habe.

2. Doch ist die Neigung, Krystallskelette zu bilden, beim Arseniate in bedeutend höherem Maße vorhanden wie beim Phosphate. (Vergleiche die Bemerkung Haushofers oben.)

3. Mit der Verdünnung der Magnesialösungen sowohl, wie des Fällungsmittels nimmt die Bildung schöner, ebenflächiger, hemimorpher Krystalle zu.

4. Noch bei einer Verdünnung von 0·01% $MgSO_4$ wurden sehr gut ausgebildete Sargdeckelformen beobachtet.

5. Diese Krystalle ziehen sich häufig in die Länge und erreichen dann Längen von 180 μ, Breiten von 18 μ.

6. Zusatz von Chlorammonium zum Fällungsmittel verzögert die Krystallisation zu Gunsten der Krystallausbildung.

Mit 20%, beziehungsweise 10% $MgSO_4$, 10% NH_4Cl und 10% Ammoniumarseniat in NH_3-Dampf erhielt ich 660 (oder 450) μ lange und 330 (oder 245) μ breite Krystalle. Bei verdünnterem $MgSO_4$ traten die Skelettbildungen wieder auf.

7. Die Fällung gelingt nur in ammoniakalischen Lösungen. In neutralen, selbst salmiakhältigen, unterbleibt sie, wenn nicht in NH_3-Dampf gearbeitet wird.

8. Arsensäureverbindungen allein geben mit Magnesiumlösungen nicht unsere Krystalle. Ich hebe hier besonders das Verhalten des Ammoniumarseniats hervor gegenüber dem des Ammoniumphosphats.

9. Es war daher nothwendig, mit NH_3 zu arbeiten. Wie aus meinen Ausführungen über die Fällung des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 + 6\,H_2O$ erhellt, kann man NH_3-Dampf recht gut statt der wässerigen Lösung verwenden. Die Versuchsanordnung war also wieder die, dass ich die mit den Präparaten beschickten Objectträger in feuchte Kammern in NH_3-Dampf übertrug.

10. Es wurde nur 1 mm^3-Tröpfchen sowohl von den Reagentien, wie von den Mg-Lösungen genommen.

11. Es ergab sich dabei als Empfindlichkeitsgrenze der Mg-Gehalt eines mm^3 einer 0·01% $MgSO_4$-Lösung = 0·02 *μg* Mg.

12. Diese Grenze erzielte ich im NH_3-Dampf mit einer 10%, 5%, 1%, 0·5%, 0·1% Lösung von Ammoniumarseniat, mit einer 0·5% Lösung von Kaliumarseniat und mit jener Quantität von Ammoniumarseniat, die sich aus dem schwer löslichen Salze in Wasser löst.

13. Eine 0.05% Lösung von Ammoniumarseniat, die Mischung von 10% Ammoniumarseniat mit 10% NH_4Cl, endlich 0·1% und 0·05% Kaliumarseniat sind nicht mehr imstande, aus 0·01% $MgSO_4$ das Mg zu fällen.

14. Berechnet man den Arsengehalt einer 0·1% Lösung von Ammoniumarseniat = 0·4 *μg* As, den einer 0·5% Kaliumarseniat = 0·03 *μg* As, so erhellt, dass NH_3 nicht nur imstande ist, die minimalsten Quantitäten des Mg auszufällen, sondern auch die Empfindlichkeitsgrenze für das Arsen zu erreichen vermag.[1]

---

[1] Vergl. diesbezüglich H. Behrens, A. z. m. A., S. 110 und 111.

15. Diese Thatsache gewinnt an Bedeutung, da sie in Fällen, wo Arsen mit Ausschluss von Phosphor vorliegt, zur Unterscheidung der Salze der Arsen-, beziehungsweise arsenigen Säure dienen kann, da die Salze der letzteren mit NH_3 bei Gegenwart von $MgSO_4$ nur Niederschläge, die Salze der ersteren aber unsere Krystalle liefern.[1]

16. Ein Zweifel kann nur bei der betreffenden NH_4-Verbindung bestehen bleiben, wie meine Untersuchungen dargethan haben.

17. Es hat sich bei meinen genauen Versuchen — die Versuchszahl beträgt 5006 — ergeben, dass für die etwaige Fällung minimaler Quantitäten Arsens mit NH_3 und $MgSO_4$ nicht etwa concentrierte $MgSO_4$-Lösungen, sondern gerade relativ verdünnte zu verwenden sind, was wieder gegen Behrens' Ansicht von der Maximalconcentration des verwendeten Reagens spricht.

18. Einen Optimalertrag an gelungenen Versuchen erhielt ich z. B. bei $0 \cdot 5\%$ $MgSO_4$ und $0 \cdot 05\%$ $H_2(NH_4)AsO_4$, woraus sich ganz ungezwungen neuerdings der Satz ableiten lässt:

Auch Fällungen treten am besten zutage, wenn man sich der reagierenden Mengen in Verhältnissen bedient, die den Äquivalentgewichten entsprechen.

Bezüglich der Co-, Ni-, Mn- und Fe-Arseniate gilt das beim $Mg(NH_4)PO_4 + 6\,H_2O$ Gesagte.[2]

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gelehrt, dass die arsensauren Salze des NH_3 und des Kaliums, sowie das arsenigsaure Salz des NH_3 sich ganz vorzüglich zur Fällung des Mg eignen, wenn man sie mit NH_3-Dampf verwendet. Der Procentgehalt des Reagens ist dabei bis zu einem gewissen Grade so gut wie gleichgiltig. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt

---

[1] Vergl. Dammer und Rung, Chemisches Handwörterbuch, 2. Auflage, Stuttgart, Berlin, Leipzig, 1892, S. 47 und Fresenius R., Anleitung zur qualitativen Analyse, 16. Auflage, 1895, S. 251.

[2] In Bezug auf die Unterscheidung von $NH_4MgAsO_4 + 6H_2O$ und $NH_4CaAsO_4 + 6H_2O$ und die Löslichkeit des Ca-Salzes in NH_4Cl vergl. Behrens H., A. z. m. A., S. 111.

0·02 μg Mg. Wenn in etwas, steht in der Schönheit der Krystalle diese Fällung der des $Mg(NH_4)PO_4+6H_2O$ nach. Die Reaction ist somit als die zweitbeste den übrigen einzureihen.

11. Die Fällung des Mg mit Uranylacetat bei Gegenwart von Na.

Schimper[1] hat zum erstenmale die von A. Streng[2] in die Literatur eingeführte Na-Reaction »Fällung des Na als Uranacetylmagnesianatrium« in der Weise angewendet wissen wollen, dass sie gleichzeitig Na- und Mg-Reaction darstellen sollte.

»Die Asche einer jeden Pflanze, die nicht bei Ausschluss von Natrium gezogen worden, wird bei Behandlung mit Uranylacetyl kleine, schwach gelbliche oder rhomboedrische Krystalle ausscheiden von der Combination R_1—$2R.oR$, gewöhnlich mit Vorherrschen der Basis.«

S. 215. »Wie bereits erwähnt, tritt dieselbe (die Reaction) bei geringem Gehalte an Na oder bei großer Menge MgO ausschließlich auf; bei natriumreichen Präparaten treten gleichzeitig die Tetraeder des Uranacetylnatrium und die Rhomboeder des Uranacetylmagnesianatrium auf.«

Dass Behrens[3] in seinem fast vollständigen Verzeichnisse der Mg-Reactionen diese von Schimper empfohlene nicht aufgenommen hat, ließ bereits vermuthen, dass manches an ihr würde auszustellen sein. Mein Verdacht wurde noch verstärkt, als ich las:[4]

»Durch lösliche Verbindungen von Mg, Fe, Co, Ni und Cu wird die Reaction *a)* (Fällung des Na als Natrium-Uranylacetat) derart abgeändert, dass wasserhaltige Tripelacetate entstehen, welche nur etwa 1·5% Na enthalten. Ihre Krystalle sind blassgelb, beinahe farblos, größer als die des Doppelsalzes (bis 120 μ), von rhomboedrischem Typus, der jedoch selten auf den ersten Blick zu erkennen ist. Die Combination *RoR* erscheint gewöhnlich mit tetraedrischem Habitus. Die Combination *R*—*RoR* pflegt

---

[1] A. F. W. Schimper, l. c., S. 214 und S. 215.

[2] A. Streng, Über eine neue mikroskopisch-chemische Reaction auf Na. 24. Bericht der oberhess. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, S. 56.

[3] H. Behrens, A. z. m. A., S. 42 bis 44.

[4] H. Behrens, A. z. m. A., S. 33.

gleichförmig entwickelt zu sein und gleicht alsdann dem regulären Octaeder; durch Hinzukommen des Skalenoeders $^8/_3 P_2$ entsteht Ähnlichkeit mit dem Dodekaeder.«

Und wer sich die Zeichnung des Doppel- und Tripelsalzes S. 33 betrachtet, wird zugeben, dass man die beiden großen Krystalle des letzteren ebensogut für langsam auskrystallisierte, etwas skelettartig gestaltete Krystalle des ersteren ansehen kann.

Dazu kommt, dass auch das Polarisationsmikroskop die Unterscheidung durchaus nicht möglich macht. Denn wie schon Streng[1] bemerkt, »bleiben ja alle auf oR aufliegende Krystalle zwischen gekreuzten Nikols in jeder Stellung dunkel.«

Es tritt dann noch ein weiterer Übelstand hinzu, der wohl durch die Betrachtung der Fällung im polarisierten Lichte aufgehoben werden kann, der nämlich, dass das essigsaure Uranoxyd rhombisch und würfelartig aussehende Krystalle liefert, die sich beim Eindunsten der Lösung ebenfalls abscheiden.[2]

Bedenklich für eine Reaction auf Mg ist dann weiter die Einschränkung, die Streng ihr gibt:

»Unter[3] dem Mikroskop erscheinen die Kryställchen nur, wenn sehr wenig Na vorhanden ist. Überschreitet der Na-Gehalt einen gewissen Grad, dann stellen sich neben den rhomboedrischen Formen die Tetraeder des essigsauren Uranylnatriums ein, die erst durch einen großen Überschuss des Mg-Uranylacetats in das zweifache Doppelsalz umgewandelt werden.«

Aus diesen Angaben erhellt, dass man bei der Einwirkung etwa von $MgSO_4$, NaCl und Uranylacetat in einem Präparate 1. Tetraeder des Na-Uranylacetats, 2. rhomboedrische und würfelartig aussehende Krystalle des Reagens und 3. die Rhomboeder des Magnesiumnatriumuranylacetats vorfinden wird, die wiederum tetraedrisch aussehen. Es ist klar, dass unter solchen Verhältnissen die Verwendbarkeit unserer Reaction schon stark in Frage gestellt wird.

[1] A. Streng, l. c., S. 56.

[2] A. Streng, Über eine neue mikrochemische Reaction auf Na. 22. Bericht der oberhess. Gesellsch. für Natur- und Heilkunde, S. 258.

[3] A. Streng, l. c., S. 56.

Ich will nun nur nochmals hervorheben, dass der Entdecker derselben in keiner seiner Arbeiten auch nur ein Wort davon sagt, dass man seine Reaction etwa als Mg-Reaction mit Erfolg verwerten könnte, vielmehr gebraucht er direct Magnesiumuranylacetat als Reagens, ausgenommen in jenen Fällen, die er am Schlusse seiner Arbeit: »Über eine mikroskopisch-chemische Reaction auf Na« folgendermaßen beschreibt: »Versetzt man eine natriumhaltige Lösung mit Uranylacetat und irgendeinem löslichen Magnesiumsalze, dann entstehen ebenfalls die rhomboedrischen Krystalle«, womit Streng durchaus nicht sagt, dass sie allein und ausschließlich entstehen, so dass man sie als Reaction etwa gar auf Mg verwenden könnte.

Das ist nun aber gerade der Fall, der für mich von größtem Interesse ist, da ich es ja in der Pflanze mit verschiedenen Lösungen von Na- und Mg-Salzen zu thun haben werde. Es fragte sich nun wieder: Welcher Procentsatz des Reagens ist der Reaction am günstigsten? Wie groß darf der Natriumgehalt nur sein, damit ausschließlich unsere Rhomboeder entstehen? und: Wo liegt die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction auf Mg?

Vorversuche mit $1^0/_0$ ClNa belehrten mich, dass diese Menge des Natriumsalzes die normale Krystallisation bereits verhindert.

Ich nahm somit Kochsalzlösungen niederen Procentgehaltes und stellte damit eine Reihe von Versuchen her, die ich tabellarisch gruppierte und aus denen ich die folgenden Sätze ableiten konnte:

1. Nicht ein einzigesmal zeigen bei dieser Fülle von Combinationen alle jeweilig hergestellten Präparate die Reaction.

2. Das erzielte Optimum sind $60^0/_0$ der angestellten Versuche. Es trat ein bei gesättigtem Reagens und $20^0/_0$ $MgSO_4$, sowie bei $0 \cdot 05^0/_0$ ClNa, das zweitemal bei $1^0/_0$ Reagens, $5^0/_0$ $MgSO_4$ und bei $0 \cdot 01^0/_0$ ClNa, eine Erscheinung, die nur bestätigt, dass unsere Reaction allenfalls recht empfindlich für Na sein kann, nicht aber für Mg.

3. Für die Reaction ist gesättigtes Uranylacetat ungünstig, am besten eignet sich $1^0/_0$ oder $0 \cdot 5^0/_0$ Reagens. $0 \cdot 1^0/_0$ Reagens ist bereits unbrauchbar.

4. Der Natriumgehalt darf $0 \cdot 05^0/_0$ nicht übersteigen; $0 \cdot 05^0/_0$ ClNa-Gehalt erscheint gleichzeitig als Optimum für die Reaction.

5. Bei optimalem Na-Gehalte konnten noch 0·02 μg Mg nachgewiesen werden.

6. Darnach würde die Fällung des Mg als Magnesiumnatriumuranylacetat recht vortheilhaft erscheinen, wenn nicht die schon oben citierten Mängel unserer Reaction anhafteten. Die von mir beobachteten Krystalle waren ja mitunter recht groß (99—120 μ in der Längs-, 45—75 μ in der Breitenausdehnung), aber das waren nur Ausnahmsfälle. Die durschnittliche Größe beträgt 15 μ. Gewöhnlich sind nun auch noch diese Krystalle nicht regelmäßig ausgebildet, sondern zeigen blattartige Skelettbildungen, überdies die Skelettbildungen des Natriumuranylacetats, beziehungsweise dessen Tetraeder, dann die rhomboederähnlichen Formen des Reagens, die sich manchmal beim Eintrocknen bilden, noch dazu geben oft ein so wirres Bild, dass man selbst nach langer Beschäftigung mit der Fällung nicht entscheiden kann, ob die Reaction eingetreten sei oder nicht. Auch das Wasser, das vielfach wegen seines verschiedenen Lösungsvermögens für das Mg-Na-Salz, das Na-Salz und das Uranylacetat angegeben wird, hilft da nicht viel. Ein solcher kleiner mikroskopischer Krystall stellt offenbar eine so geringe Menge der betreffenden Substanz vor, dass nur ein geringer Überschuss an Wasser über den Sättigungspunkt genügt, um den Krystall zu lösen. Ich habe wenigstens ganz allgemein die Beobachtung gemacht, dass kaum eine Minute zu vergehen brauchte, um auch die schönsten, von mir für Magnesiumnatriumuranylacetat gehaltenen Krystalle zu lösen.

Ich hatte bei allen diesen Versuchen eine essigsaure Lösung von Uranylacetat verwendet, da Behrens für die Fällung des Na als Natriumuranylacetat und Streng für die Fällung des Na als Natriummagnesiumuranylacetat essigsaure Lösungen der betreffenden Reagentien empfehlen.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass ich vielleicht zuviel freie Essigsäure zu meinem Reagens zugefügt hätte. Endlich konnte auch der Umstand die Reaction ungünstig beeinflussen, dass ich $MgSO_4$ und nicht irgend ein anderes Mg-Salz verwendet hatte.

Aber auch diese Befürchtungen erwiesen sich als grundlos. Die Reaction wurde eben nicht besser.

Noch etwas über die Versuchsanordnung:

Im großen und ganzen war sie die gleiche wie bei den früheren Reactionen, nur ließ ich die Präparate langsam eintrocknen, indem ich sie mit Dosendeckeln bedeckte, die ich einseitig immer höher hob.

Zusammenfassung.

Wenn ich also auf meine Untersuchungen über die Fällung des Mg als Magnesiumuranylacetat zurückblicke, so habe ich im ganzen 5982 Versuche gemacht, von denen nur 266 mit Erfolg gekrönt waren, das macht also rund $4 \cdot 4^0/_0$. Ich glaube, die Zahlen genügen, um die Unbrauchbarkeit der Fällung des Mg in dieser Form zu erweisen, aber auch um die Fällung des Na als Natriummagnesiumuranylacetat recht fraglich erscheinen zu lassen. Dazu kommt, dass das Eintrocknen der pflanzlichen Schnitte gewiss die Deutlichkeit nicht erhöhen würde.

Ich schließe also diese Reaction auf Grund ihrer vielen Mängel von der Verwendung bei meinen Untersuchungen aus.

---

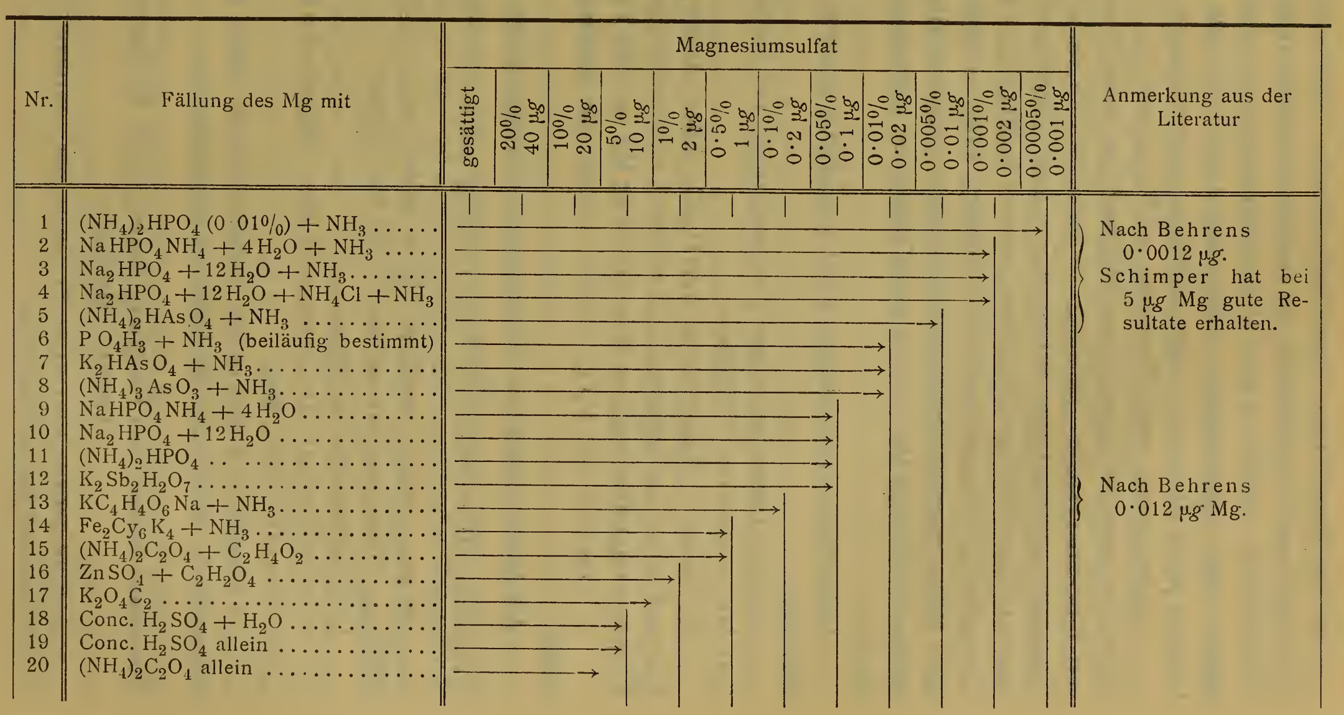
1. Tabelle der Empfindlichkeitsgrenzen sämmtlicher Magnesiumreactionen.

In der Tabelle soll die Länge des Pfeiles den Grad der Empfindlichkeit angeben, indem die Spitze desselben die Linie der eben noch gut angezeigten Mg-Menge berührt. Jene Reactionen, die ich auf Grund meiner Versuche ausgeschlossen habe, sind selbstverständlich auch hier nicht aufgenommen.

Wo halbwegs möglich, habe ich mich bei der Bezeichnung der Reaction der chemischen Formeln bedient. Für die mit * bezeichneten Reactionsproducte fand ich in keinem Compendium der Chemie die chemische Formel.

Nr.	Fällung des Magnesiums als	Fällung des Magnesiums mit	Magnesiumsulfat gesättigt	20% 40 µg	10% 20 µg	5% 10 µg	1% 2 µg	0·5% 1 µg	0·01% 0·2 µg	0·05% 0·1 µg	0·01% 0·02 µg	0·005% 0·01 µg	0·001% 0·002 µg	0·0005% 0·001 µg	Anmerkung aus der Literatur
I. *a)*	$Mg(NH_4)PO_4+6H_2O$	1. $NaHPO_4NH_4+4H_2O$								→					
		2. $Na_2HPO_4+12H_2O+NH_4Cl$								→					
		3. $(NH_4)_2HPO_4$ körnig								→					
I. *b)*	$Mg(NH_4)PO_4+6H_2O$	1. $NaHPO_4NH_4+4H_2O$ +NH_3-Dampf											→		Nach Behrens 0·0012 µg Mg. Schimper hat noch bei 1:40·000 = 25 µg $MgSO_4$ = 5 µg Mg gute Resultate erhalten.
		2. $Na_2HPO_4+12H_2O$ +NH_3-Dampf											→		
		3. $Na_2HPO_4+12H_2O+NH_4Cl$ +NH_3-Dampf											→		
		4. $(NH_4)_2HPO_4$ 0·01% +NH_3-Dampf												→	
		5. PO_4H_3 (beiläufig) +NH_3-Dampf									→ nur beiläufig bestimmt				
II.	$MgSb_2O_7+9H_2O$	$Sb_2K_2H_2O_7$								→					
III.	Magnesium-Eisencyankalium *	$Fe_2Cy_6K_2$+NH_3-Dampf						→							Nach Behrens 0·012 µg Mg
IV.	Magnesiumtartrat oder Magnesiumnatriumtartrat? *	$KC_4H_4O_6Na$+NH_3-Dampf							→						
V.	*a)* MgO_4C_2	1. $(NH_4)_2C_2O_4+C_2H_4O_2$						→							
		2. $(NH_4)_2C_2O_4$ allein			→										
		3. $K_2O_4C_2$				→									
	b) Magnesium-Zinkoxalat *	$ZnSO_4+C_2H_2O_4$					→								
VI.	*a)* $MgH_2(SO_4)_2$	Conc. $H_2SO_4+H_2O$				→									
	b) $MgH_6(SO_4)_4$	Conc. H_2SO_4 allein				→									
VII.	$Mg(NH_4)AsO_4+6H_2O$	1. $(NH_4)_2HAsO_4$ +NH_3-Dampf										→			
		2. K_2HAsO_4 +NH_3-Dampf									→				
		3. $(NH_4)_3AsO_3$ +NH_3-Dampf									→				

2. Tabelle der Empfindlichkeitsgrenzen der nach meinen Untersuchungen in Betracht kommenden Magnesium-Reactionen.



Nr.	Fällung des Mg mit	Magnesiumsulfat												Anmerkung aus der Literatur
		gesättigt	20% 40 µg	10% 20 µg	5% 10 µg	1% 2 µg	0·5% 1 µg	0·1% 0·2 µg	0·05% 0·1 µg	0·01% 0·02 µg	0·005% 0·01 µg	0·001% 0·002 µg	0·0005% 0·001 µg	
1	$(NH_4)_2HPO_4$ (0·01%) + NH_3												→	Nach Behrens 0·0012 µg.
2	$NaHPO_4NH_4 + 4H_2O + NH_3$											→		Schimper hat bei 5 µg Mg gute Resultate erhalten.
3	$Na_2HPO_4 + 12H_2O + NH_3$											→		
4	$Na_2HPO_4 + 12H_2O + NH_4Cl + NH_3$											→		
5	$(NH_4)_2HAsO_4 + NH_3$										→			
6	$PO_4H_3 + NH_3$ (beiläufig bestimmt)									→				
7	$K_2HAsO_4 + NH_3$									→				
8	$(NH_4)_3AsO_3 + NH_3$									→				
9	$NaHPO_4NH_4 + 4H_2O$								→					
10	$Na_2HPO_4 + 12H_2O$								→					
11	$(NH_4)_2HPO_4$								→					
12	$K_2Sb_2H_2O_7$								→					Nach Behrens 0·012 µg Mg.
13	$KC_4H_4O_6Na + NH_3$							→						
14	$Fe_2Cy_6K_4 + NH_3$						→							
15	$(NH_4)_2C_2O_4 + C_2H_4O_2$						→							
16	$ZnSO_4 + C_2H_2O_4$					→								
17	$K_2O_4C_2$					→								
18	Conc. $H_2SO_4 + H_2O$				→									
19	Conc. H_2SO_4 allein				→									
20	$(NH_4)_2C_2O_4$ allein				→									

Bei der Betrachtung vorstehender beider Tabellen drängt sich dem Leser unwillkürlich der Gedanke auf, diese Empfindlichkeitsscala müsste es dem Mikroskopiker doch in die Hand geben, auch approximativ quantitativ den Mg-Gehalt einer Lösung, einer Asche oder eines Schnittes zu bestimmen.

Angenommen, meine Versuche mit Phosphorsalz und NH_3 hätten mir etwa bei irgend einem Milchsaft geradezu Unmassen von Flockenkrystallen geliefert, so behandle ich nun einige Cubikmillimetertröpfchen Milchsaft mit *mm*³-Tröpfchen Phosphorsalz ohne NH_3 und bekomme wieder $MgNH_2PO_4+6H_2O$-Krystalle. Es ist also der Schluss erlaubt, dass, vorausgesetzt dass keine reactionsfördernden Substanzen zugegen sind, zumindest 0·02 *μg* Mg in dem *mm*³-Tröpfchen vorhanden sein müssen.

Ich versuche nun ebenso $ZnSO_4+C_2H_2O_4$ mit positivem Resultate.

Schluss: Unter der obigen Voraussetzung sind mindestens 2 *μg* Mg in unserem Tröpfchen.

3. Versuch: Experimente mit H_2SO_4 fallen negativ aus. Es sind also, vorausgesetzt dass keine reactionshindernden Körper vorhanden sind, weniger als 10 *μg* Mg in dem Tropfen.

4. Versuche mit $K_2O_4C_2$ geben wieder ein positives Resultat.

Wir haben also unter den gewissen Voraussetzungen den endgiltigen Wert von $\frac{10+2}{2} = 6$ *μg* Mg gefunden. Nehmen wir also an, dass in 1 *mm*³ 6*μg* Mg enthalten sind, so gibt das 6000 *μg* = 6 *mg* für den *cm*³ und 0·6 *g* für 100 *cm*³.

Und der endliche Schluss:

Der Milchsaft der untersuchten Pflanze enthält approximativ 0·6% Mg.

So versetzt uns also unsere Tabelle 2 in die Lage, mikrochemisch die Menge des Mg beiläufig zu bestimmen.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse des I. Theiles meiner Arbeit: »Methode«.

1. Eine genaue kritische Prüfung der mikrochemischen Reactionen auf Mg hat ergeben:

a) Dass zur gewöhnlichen Benützung empfohlen bleiben alle jene Verbindungen, die zur Bildung von $MgNH_4PO_4 + 6 H_2O$ Anlass geben.

b) Dass zu controlierenden Versuchen belassen werden können die Fällungen des Mg

1. mit Arsenverbindungen bei Gegenwart von NH_3, 2. mit Kaliumpyroantimoniat, 3. Seignettsalz und NH_3, 4. Ferrocyankalium und NH_3, 5. Ammoniumoxalat und Essigsäure 6. Ammoniumoxalat allein, 7. Oxalsäure und Zinksulfat, 8. Kaliumoxalat, 9. Schwefelsäure mit und ohne Wasser.

c) Dass wegen Undeutlichkeit, mangelhafter Ausbildung der Krystalle, geringer Empfindlichkeit, Mehrdeutigkeit oder Unsicherheit auszuschließen sind die Fällungen des Mg mittelst:

1. Natriumcarbonat, 2. Natriumcarbonat bei Gegenwart von Ca, 3. Natriumcarbonat bei Gegenwart von P, 4. Oxalsäure und Essigsäure, 5. Fluorwasserstoffsäure, 6. Ammoniumfluosilicat, 7. Uranylacetat.

Ich werde mich also im II. Theile meiner Arbeit, »Untersuchungen über das Magnesium in seinen Beziehungen zur Pflanze« vorzugsweise der Reaction *a* bedienen.

2. Bei dieser kritischen Prüfung hat sich der von Behrens in den Vordergrund gestellte Satz »das Reagens verwende so concentriert wie möglich« nicht bestätigt, denn ich habe gefunden, *dass gerade verdünnte Lösungen des Reagens die besten Resultate geben. Es ist vielmehr nicht sosehr die Concentration maßgebend, als dass die reagierenden Substanzen im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte verwendet werden.*

3. Es wurde gezeigt, dass das Ammoniak gleichzeitig die geringsten Spuren von Mg und P nachzuweisen vermag, indem es sie zur Bildung von $Mg(NH_4)PO_4 + 6 H_2O$ veranlasst, womit eine neue Methode angegeben ist, die geringsten gleichzeitig vorhandenen Spuren von Mg und P durch ein gasförmiges Reagens anzuzeigen.

4. Von den als controlierende Reactionen bezeichneten Fällungsmitteln sind die mit Ammoniumoxalat und Ammoniumoxalat + Essigsäure für die Mikrochemie neu.

5. Endlich ist durch die Fülle der Mg-Reactionen und ihre Anordnung nach ihrer verschiedenen Empfindlichkeit in einer Tabelle die Möglichkeit gegeben worden, annähernd die Menge des Mg in Salzlösungen, Milchsäften, Schnitten etc. *mikrochemisch* zu bestimmen.

Zum Schlusse erlaube ich mir, vor allem Herrn Prof. Dr. Hans Molisch für die vielfache Anregung und die freundliche Belehrung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig sei es mir gestattet, einer löblichen Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen für die mir behufs Durchführung vorliegender Arbeit gewährte Subvention zu danken.
